

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-117231

(P2001-117231A)

(43) 公開日 平成13年4月27日 (2001.4.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 56 頁)

(21) 出願番号 特願平11-297144

(22) 出願日 平成11年10月19日 (1999. 10. 19)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72) 発明者 阿出川 豊

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 遠紫外光、特に波長193nmのArFエキシマレーザー光に好適で、コンタクトホールパターンの感度、解像力、デフォーカスラチチュードが良好な遠紫外線露光用ポジ型レジスト組成物を提供する。

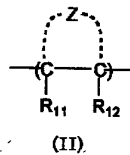
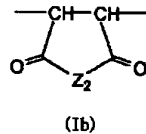
【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、特定の構造の繰り返し単位と主鎖に脂環式環を有する特定の構造の繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する樹脂であり、更に、その分子鎖の少なくとも一方の末端に特定の構造で表される基を有する樹脂、を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 下記一般式(Ib)で表される繰り返し単位と下記一般式(II)で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する樹脂であり、更に、その分子鎖の少なくとも一方の末端に下記構造式(1)で表される基を有する樹脂、を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化1】



式(Ib)中: Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_3)-$ を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は $-OSO_2-R_4$ を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

式(II)中: R_{11} 、 R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 Z は、結合した2つの炭素原子($C-C$)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

$-X_1-A_1$ (1)

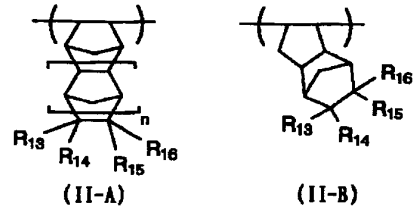
式(1)中: X_1 は $-A_2-$ 、 $-S-A_2-$ 、 $-O-A_2-$ 、 $-NH-A_2-$ 、 $-NA_2-$ 、 $-A_2-$ 、 A_1 はアルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、 $-COO-A_3$ 、 $-CONH-A_3$ 、 $-CONHSO_2-A_3$ 、 $-CONH_2$ 、 A_2 は炭素数1~20の2価の炭化水素基、 A_3 はアルキル基を示す。

【請求項2】 前記一般式(II)における Z が、結合した2つの炭素原子($C-C$)を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項3】 前記一般式(II)が、下記一般式(II-A)又は一般式(II-B)であることを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

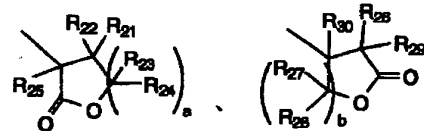
【化2】

2



式(II-A)、(II-B)中: R_{13} ~ R_{16} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ (R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記 $-Y$ 基を表す。)、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A-R_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。また、 R_{13} ~ R_{16} のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 n は0又は1を表す。ここで、 X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。 A は単結合又は2価の連結基を表す。 R_{17} は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ (R_6 は、前記のものと同義であり、 R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。)) 又は下記の $-Y$ 基を表す。 $-Y$ 基;

【化3】



($-Y$ 基中、 R_{21} ~ R_{28} は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 a 、 b は1又は2を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、高解像度及び高感度で、デフォーカスラチチュードの優れた遠紫外線露光用ポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光(XeCl、KrF、ArFな

ど)を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【0003】一般に化学増幅系レジストは、通称2成分系、2.5成分系、3成分系の3種類に大別することができる。2成分系は、光分解により酸を発生する化合物(以後、光酸発生剤という)とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基(酸分解性基ともいう)を分子内に有する樹脂である。2.5成分系はこうした2成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。3成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【0004】上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。ArF光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない

(メタ)アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。例えば特開平7-199467号、同7-252324号等がある。中でも特開平6-289615号ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に3級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【0005】特開平10-10739号公報には、ノルボルネン環等の脂環式構造を主鎖に有するモノマー、無水マレイン酸、カルボキシル基を有するモノマーを重合して得られる重合体を含むエネルギー感受性レジスト材料を開示している。特開平10-111569号公報には、主鎖に脂環式骨格を有する樹脂と感放射線性酸発生剤とを含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。特開平11-202491号公報には、ノルボルネン誘導体を含有する重合体と、アンドロスタン-17-カルボン酸エステル系化合物を含有する感放射線性樹脂組成物を開示している。

【0006】遠紫外線露光用フォトレジストに用いられる、酸分解性基を含有する樹脂は、分子内に同時に脂肪族の環状炭化水素基を含有することが一般的である。このため樹脂が疎水性になり、それに起因する問題点が存在した。それを改良する上記のような種々の手段が種々検討されたが、上記の技術では未だ不十分な点が多く(特に現像性について)、改善が望まれている。

【0007】更にまた、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されている。特開平9-73173号、特開平9-90637号、特開平10-161313号公報には、脂環式基を含む構造で保護されたアルカリ可溶性基と、そのアルカリ可溶性基が酸により脱離して、アルカリ可溶性とならしめる構造単位を含む酸感応性化合物を用いたレジスト

材料が記載されている。

【0008】また、特開平9-90637号、同10-207069号、同10-274852号公報には、特定ラクトン構造を有する酸分解性樹脂を含むレジスト組成物が記載されている。

【0009】ArF露光用の化学増幅系フォトレジストにおいて、上記のように酸分解性基を含有する樹脂が種々検討されてきたが、未だ改善の余地が存在した。即ち、波長193nmの放射に対する十分な感度及び解像力が両立した化学増幅系フォトレジストに用いる酸分解性樹脂が要求されている。

【0010】化学増幅系レジストにおけるアルカリ溶解性は、解像度や現像性に関連する重要な要因であり、アルカリ溶解性の制御を側鎖カルボキシル基の含有率によって行われている。しかし該樹脂を含有するフォトレジスト組成物の現像性および基板への密着性が不充分であるという欠点があった。特開平10-55069号公報には分子鎖の少なくとも一方の末端に、 $-X-COOH$ (Xは特定の2価の基を示す)で表される基を有し、かつ酸の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂と、光の照射により酸を発生する光酸発生剤とを含有する、遠紫外線に対する透明性が高く、かつ基板への密着性が優れ、しかも感度、解像度、現像性等にも優れた感放射線性樹脂組成物が開示されている。

【0011】更に、半導体デバイスの製造において、微細な線幅を形成する目的とは別に、半導体デバイスの電極用金属を半導体表面まで通す穴、即ちコンタクトホール形式に関しても微小化が進んでおり、これに適したポジ型フォトレジスト組成物が要求されている。ところが、これまで微小なコンタクトホールをあけるために、どの様にレジスト素材を設計すればよいか全く知られていなかった。必ずしも上記のような微細な線幅を得るのに適したレジストがコンタクトホール用途にも適さないことがわかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、遠紫外光、とくにArFエキシマレーザー光(波長193nm)を使用する上記マイクロフォトファブ리케이션本来の性能向上技術の課題を解決することであり、具体的には、コンタクトホールパターン形成において、十分な感度及び解像力を有し、デフォーカスラチチュードに優れた遠紫外線露光用ポジ型レジスト組成物を提供することにある。

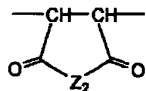
【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型化学増幅系レジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、特定の構造の繰返し構造単位を有し、更に特定の末端構造を有する酸分解性樹脂を使用することにより、本発明の目的が達成されることを知り、本発明に至った。即ち、上記目的は下記構成によって達成される。

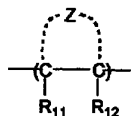
【0014】(1) (A) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(B) 下記一般式 (I b) で表される繰り返し単位と下記一般式 (II) で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する樹脂であり、更に、その分子鎖の少なくとも一方の末端に下記構造式 (1) で表される基を有する樹脂、を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0015】

【化4】



(Ib)



(II)

【0016】式 (I b) 中: Z_2 は、 $-O-$ 又は $-N(R_3)-$ を表す。ここで R_3 は、水素原子、水酸基又は $-OSO_2-R_4$ を表す。 R_4 は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。式 (II) 中: R_{11} 、 R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 Z は、結合した2つの炭素原子 ($C-C$) を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

$-X_1-A_1$ (1)

【0017】式 (1) 中: X_1 は $-A_2-$ 、 $-S-A_2-$ 、 $-O-A_2-$ 、 $-NH-A_2-$ 、 $-NA_2-A_2-$ 、 $-$

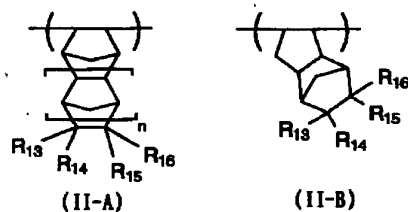
A_1 はアルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、 $-COO-A_2$ 、 $-CONH-A_2$ 、 $-CONHSO_2-A_2$ 、 $-CONH_2$ 、 A_2 は炭素数1~20の2価の炭化水素基、 A_3 はアルキル基を示す。

【0018】(2) 前記一般式 (II) における Z が、結合した2つの炭素原子 ($C-C$) を含み、置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団を表すことを特徴とする前記 (1) に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0019】(3) 前記一般式 (II) が、下記一般式 (II-A) 又は一般式 (II-B) であることを特徴とする前記 (1) に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0020】

【化5】



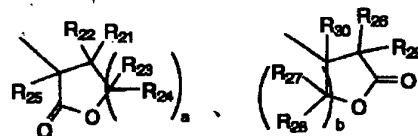
(II-A)

(II-B)

【0021】式 (II-A)、(II-B) 中: $R_{13} \sim R_{16}$ は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ (R_5 は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記 $-Y$ 基を表す。)、酸の作用により分解する基、 $-C(=O)-X-A-R_{17}$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。また、 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも2つが結合して環を形成してもよい。 n は0又は1を表す。ここで、 X は、酸素原子、硫黄原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 又は $-NHSO_2NH-$ を表す。 A は単結合又は2価の連結基を表す。 R_{17} は、 $-COOH$ 、 $-COOR_5$ 、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-CO-NH-R_6$ 、 $-CO-NH-SO_2-R_6$ (R_6 は、前記のものと同義であり、 R_6 は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。)) 又は下記の $-Y$ 基を表す。 $-Y$ 基:

【0022】

【化6】



【0023】($-Y$ 基中、 $R_{21} \sim R_{30}$ は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 a 、 b は1又は2を表す。)

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

(A) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物 (光酸発生剤)

本発明で用いられる光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物である。本発明で用いられる活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光 (400~200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0025】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえば S.I.Schlesinger, *Photogr.Sci.Eng.*, 18, 387(1974)、T.S.Bal et al, *Polymer*, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al, *Macromolecules*, 17, 2468(1984)、C.S.Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、*Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello et al, *Polymer J.*, 17, 73 (1985)、J.V.Crivello et al, *J. Org. Chem.*, 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al, *Polymer Bull.*, 14, 279(1985)、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第3,902,114号同4,933,377号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号、特開平7-28237号、同8-27102号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al, *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier et al, *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986)、T.P.Gill et al, *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980)、D.Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S.Hayase et al, *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987)、E.Reichmanis et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985)、Q.Q.Zhu et al, *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987)、B.Amit et al, *Tetrahedron Lett.*, (24)2205(1973)、D.H.R.Barton et al, *J. Chem. Soc.*, 3571(1965)、P.M.Collins et al, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975)、M.Rudinstein et al, *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975)、J.W.Walker et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988)、S.C.Busman et al, *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985)、H.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、P.M.Collins et al, *J. Chem. Soc., Chem.*

Commun., 532(1972)、S.Hayase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E.Reichman et al, *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F.M.Houlihan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載の0-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G.Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W.J.Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983)、Akzo, H.Adachi et al, *Polymer Preprints Japan*, 37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515号、同044,115号、同618,564号、同0101,122号、米国特許第4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号、特開平2-71270号等に記載のジスルホン化合物、特開平3-103854号、同3-103856号、同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン、ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0026】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982)、S.P.Pappas et al, *J. Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986)、S.Kondo et al, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625(1988)、Y.Yamada et al, *Makromol. Chem.*, 152, 153, 163(1972)、J.V.Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979)、米国特許第3,849,137号、獨国特許第3914407、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

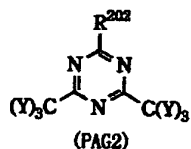
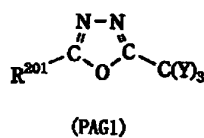
【0027】さらにV.N.R.Pillai, *Synthesis*, (1), 1(1980)、A.Abad et al, *Tetrahedron Lett.*, (47)4555(1971)、D.H.R.Barton et al, *J. Chem. Soc., (C)*, 329(1970)、米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0028】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0029】

【化7】



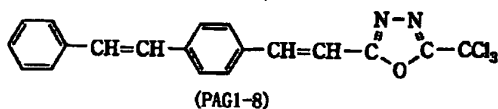
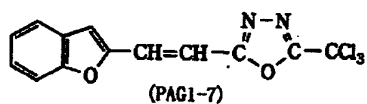
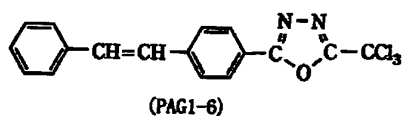
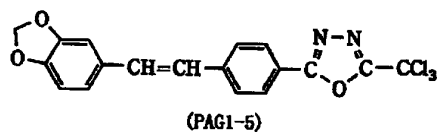
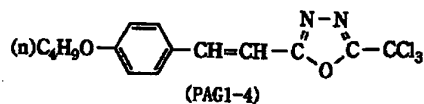
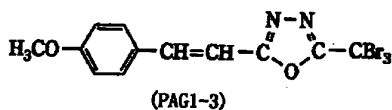
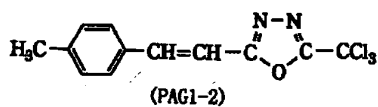
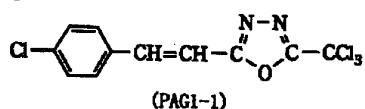
【0032】

【化9】

【0030】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-\text{C}(\text{Y})_3$ をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的

【0031】

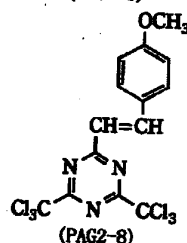
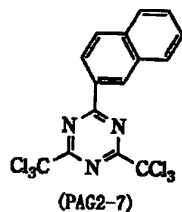
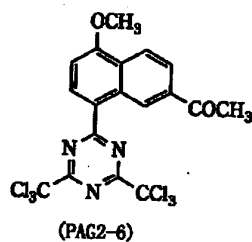
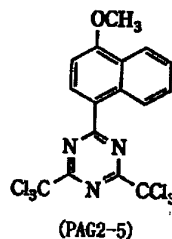
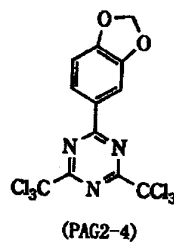
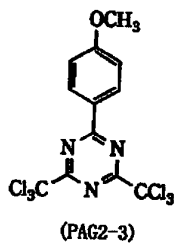
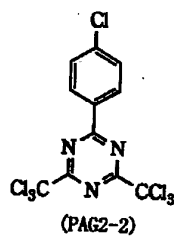
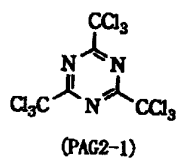
【化8】



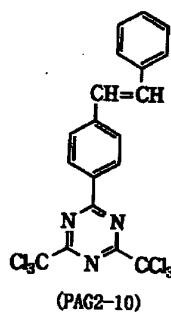
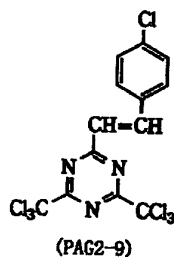
20

30

40

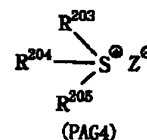
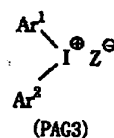


【0033】
【化10】



【0034】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0035】
【化11】



【0036】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリーール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0037】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリーール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリーール基、炭素数1~8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリーール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基である。

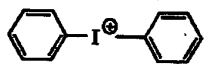
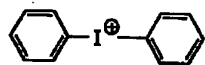
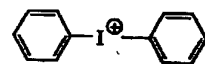
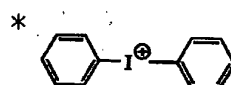
【0038】Z⁻は対アニオンを示し、例えばBF₄⁻、AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SiF₆²⁻、ClO₄⁻、CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0039】またR²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵のうちの2つおよびAr¹、Ar²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0040】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

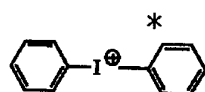
【0041】

【化12】

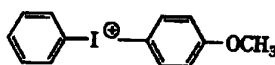


【0042】

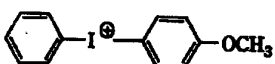
【化13】



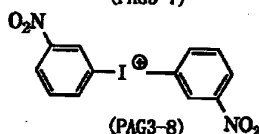
(PAG3-5)



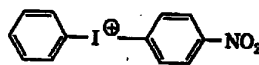
(PAG3-6)



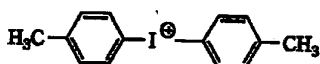
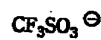
(PAG3-7)



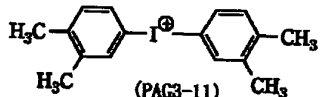
(PAG3-8)



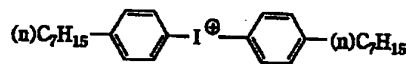
(PAG3-9)



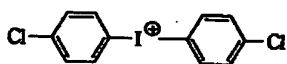
(PAG3-10)



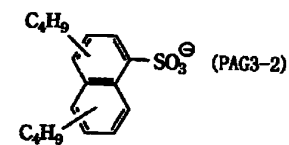
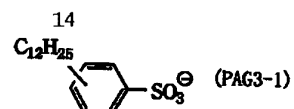
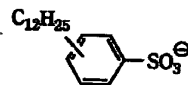
(PAG3-11)



(PAG3-12)

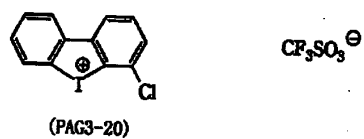
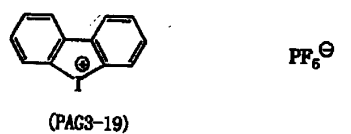
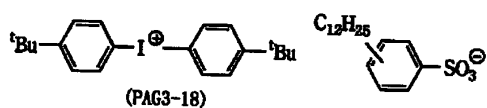
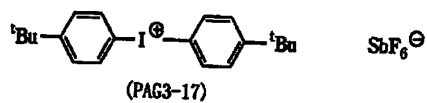
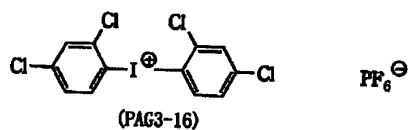
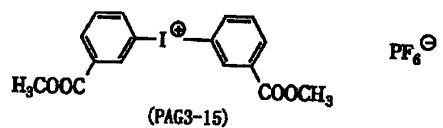
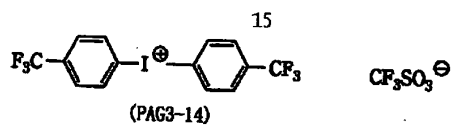


(PAG3-13)



【0043】

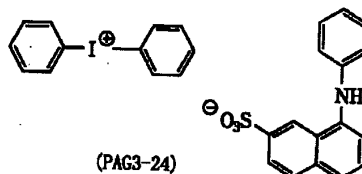
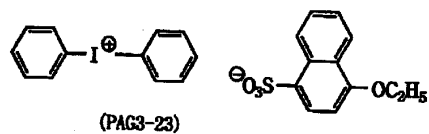
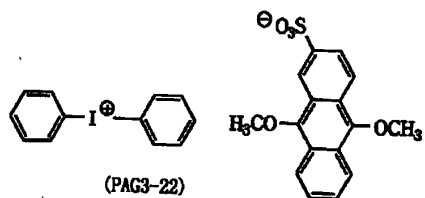
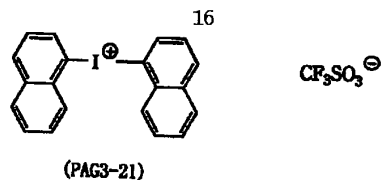
【化14】



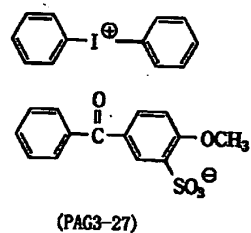
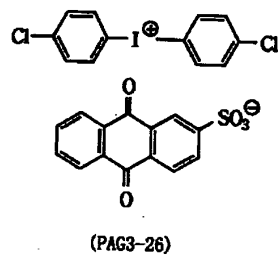
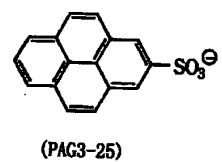
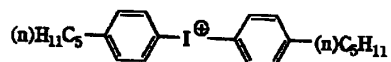
[0044]
[化15]

(9)

特開2001-117231

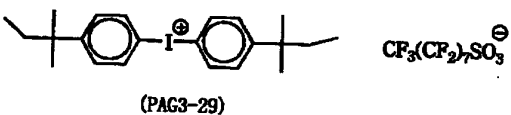
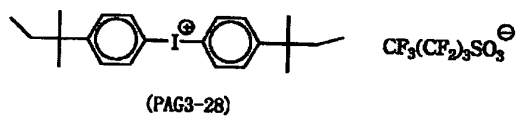


[0045]
[化16]



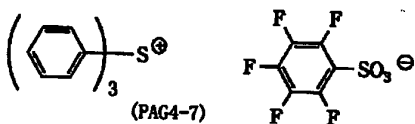
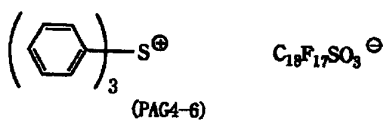
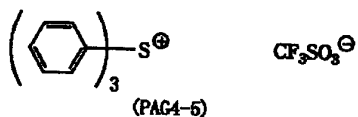
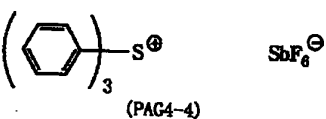
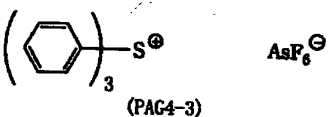
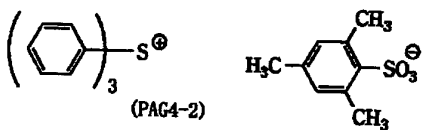
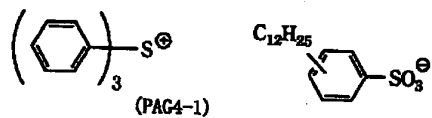
【0046】

【化17】



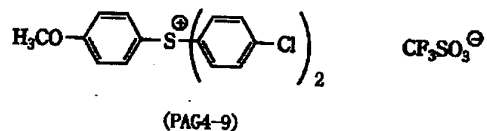
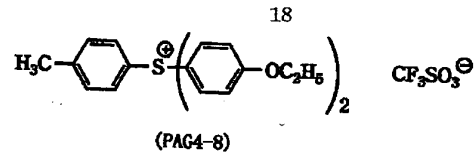
【0047】

【化18】

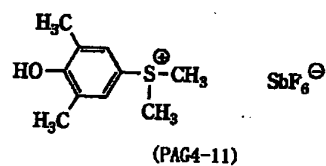
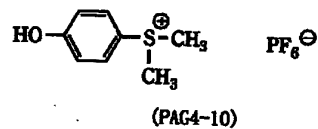


【0048】

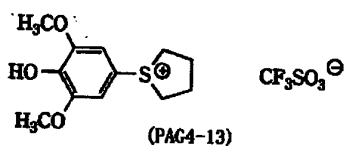
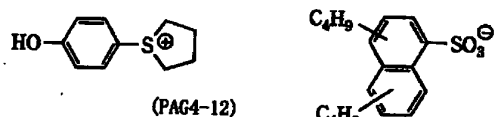
【化19】



10



20



30 【0049】

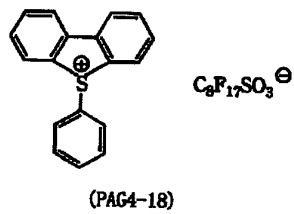
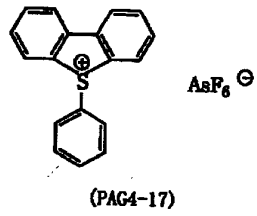
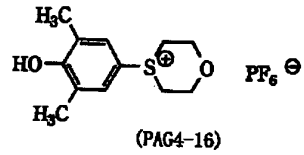
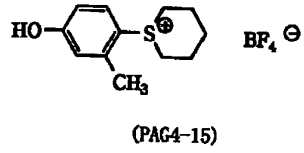
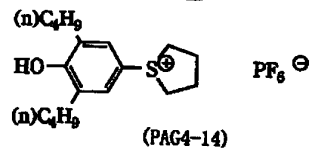
【化20】

40

(11)

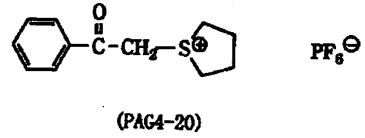
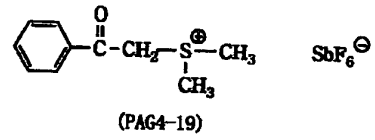
特開2001-117231

19

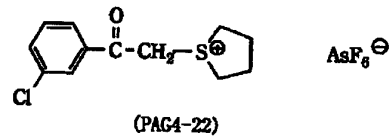
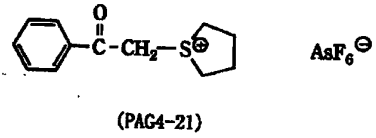


[0050]
 [化21]

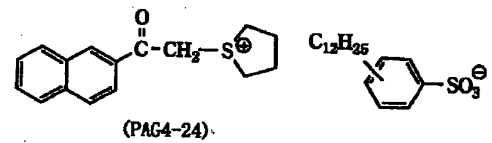
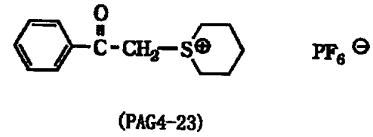
20



10



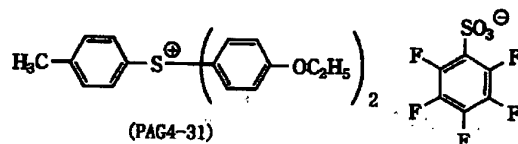
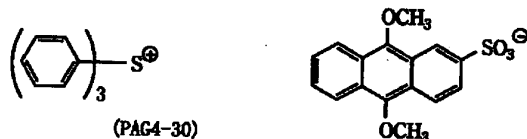
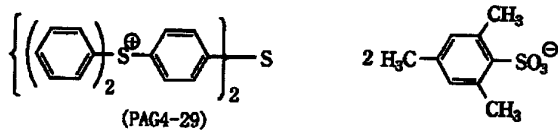
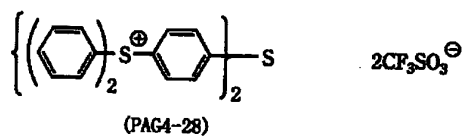
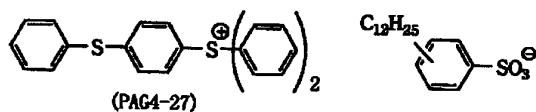
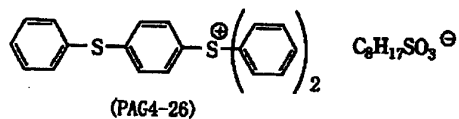
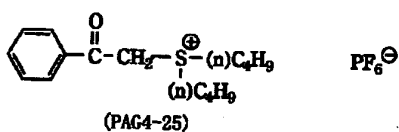
20



30 [0051]
 [化22]

21

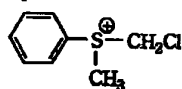
22



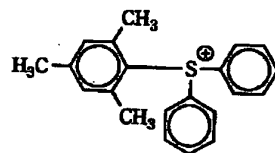
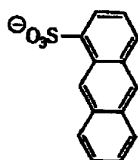
[0052]

[化24]

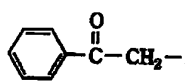
[化23]



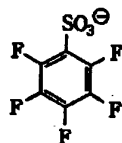
(PAG4-32)



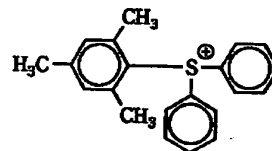
(PAG4-35)



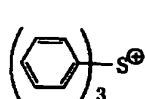
(PAG4-33)



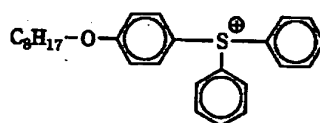
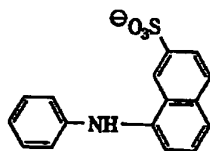
40



(PAG4-36)



(PAG4-34)



(PAG4-37)



[0053]

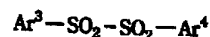
50

【0054】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W.Knapczyk et al, J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969)、A.L. Maycock et al, J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al, Bul. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、H.M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929)、J.V. Crivello et al, J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

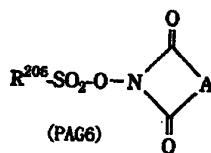
【0055】(3) 下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0056】

【化25】



(PAG5)

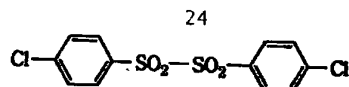


(PAG6)

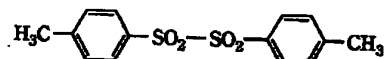
【0057】式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0058】

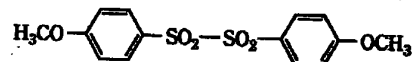
【化26】



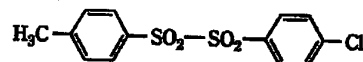
(PAG5-1)



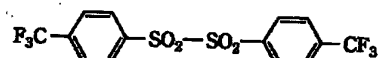
(PAG5-2)



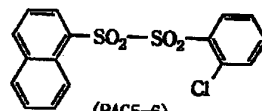
(PAG5-3)



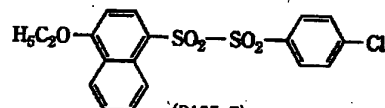
(PAG5-4)



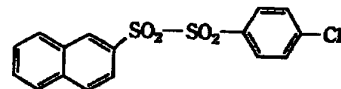
(PAG5-5)



(PAG5-6)



(PAG5-7)



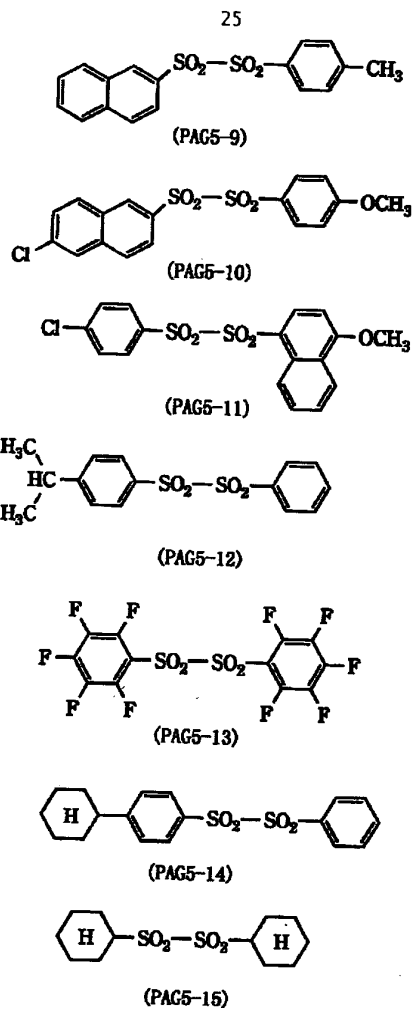
(PAG5-8)

【0059】

【化27】

(14)

特開2001-117231

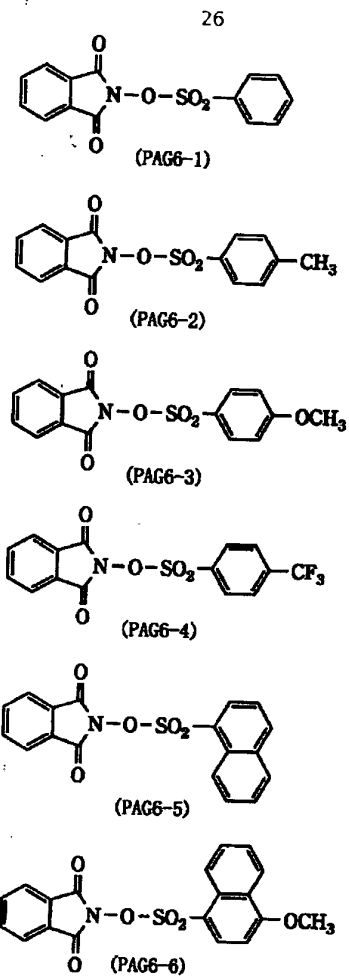


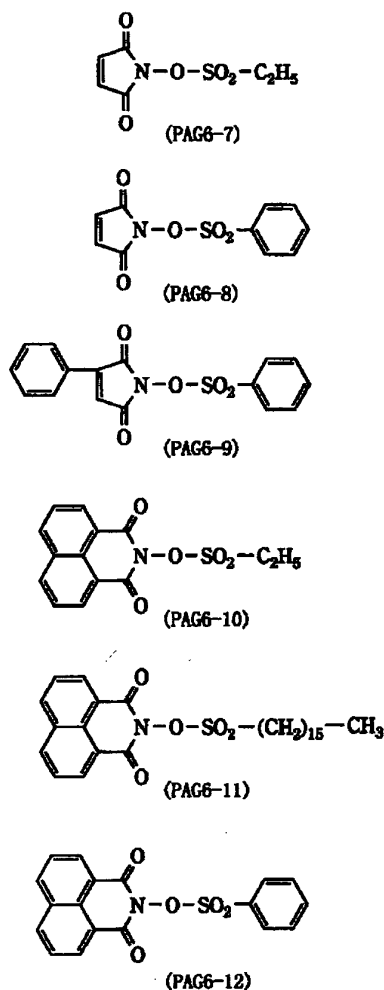
[0060]
[化28]

10

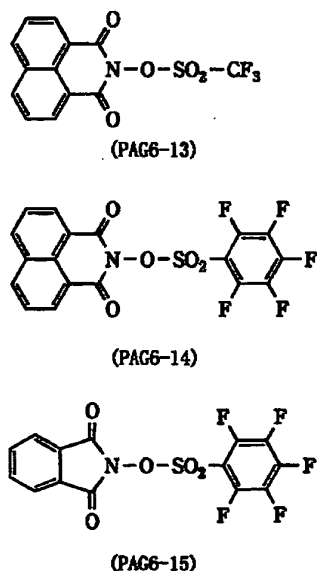
20

30 [0061]
[化29]

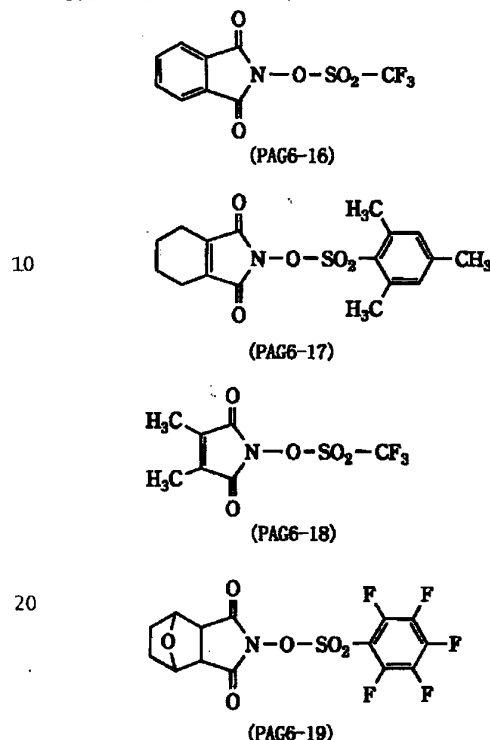




【0062】
【化30】



【0063】
【化31】



【0064】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、レジスト組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

【0065】(B) 上記一般式 (I b) で表される繰り返し単位と上記一般式 (II) で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する樹脂であり、更に、その分子鎖の少なくとも一方の末端に上記構造式 (1) で表される基を有する樹脂まず、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が增大する樹脂の分子鎖の少なくとも一方の末端に上記構造式 (1) で表される基を有する重合体の末端基、 $-X_1-A_1$ 、について説明する。上記構造式 (1) において、 X_1 は $-A_2-$ 、 $-S-A_2-$ 、 $-O-A_2-$ 、 $-NH-A_2-$ 、 $-NA_3-A_2-$ で表される2価の基を示し、 A_2 は置換基を有することができる炭素数1～20の2価の炭化水素基を示し、 A_3 はアルキル基を示す、 A_1 はアルコキシ基、水酸基、カルボキシル基、 $-CO-O-A_3$ 、 $-CONH-A_3$ 、 $-CONHSO_2-$

A_1 、 $-\text{CONH}_2$ を表す。

【0066】 A_2 の炭素数1~20の2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、2,3-ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基；エチリデン基、プロピリデン基、i-プロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基等のアルキリデン基；1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、1,2-シクロヘブチレン基、1,3-シクロヘブチレン基、1,4-シクロヘブチレン基等のシクロアルキレン基；1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、2,3-トリレン基、2,4-トリレン基、2,5-トリレン基、1,4-ナフチレン基等のアリーレン基；o-キシリレン基、m-キシリレン基、p-キシリレン基等のアラルキレン基等を挙げることができる。また、これらの炭化水素基に対する置換基としては、例えば、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{A}_1$ （式中、 A_1 は炭素数1~4のアルキル基を示す。）等を挙げることができる。ここで、 A_1 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。これらの置換基は、前記炭化水素基の適宜の位置に存在することができる。 A_1 におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。 A_1 におけるアルコ

キシ基としては、置換基を有してもよい、メトキシ基、*

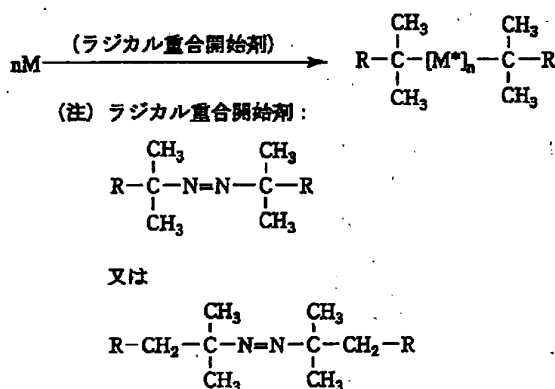
*エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

【0067】上記の中でも、 X_1 としては $-\text{A}_2$ 、 $-$ 、 $-\text{S}-\text{A}_2$ 、 $-$ 、 $-\text{NH}-\text{A}_2$ 、 $-$ が好ましく、 A_2 としてはメチレン基、エチレン基、直鎖、または分岐のあるプロピレン基、直鎖、または分岐のあるブチレン基、直鎖、または分岐のあるヘキシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シアノ基置換の直鎖、または分岐のあるプロピレン基、シアノ基置換の直鎖、または分岐のあるヘキシレン基である。 A_1 としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、水酸基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、N-メチルアミノカルボニル基、N-エチルアミノカルボニル基が好ましい。

【0068】分子鎖の少なくとも一方の末端に上記構造式(1)で表される基を有する重合体樹脂は種々の繰返し単位を与える単量体と共に、下記に示すように、特定の重合開始剤および/または特定の連鎖移動剤、ラジカル停止剤を用い、ラジカル重合、アニオン重合、グループトランスファー重合(GTP)等により共重合することによって得ることができる。樹脂の合成方法としては、例えば、下記(a)~(c)の方法を挙げることができる。但し、(a)~(c)の方法における、下記反応例において、Mは繰返し単位を与える任意の単量体を意味し、M*は単量体Mからなる繰返し単位を意味し、nはMおよびM*の数を表す整数である。(a)- X_1-A_1 基を有するラジカル開始剤を用いて共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0069】

【化32】

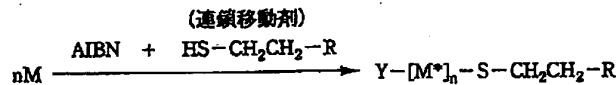


【0070】これらのラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、開始剤に親水基が結合しているジメチルアゾビス(2-メチルプロピオネート)、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]等を挙げることができる。

【0071】(b)- X_1-A_1 基を有する連鎖移動剤の存在下でラジカル共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0072】

【化33】



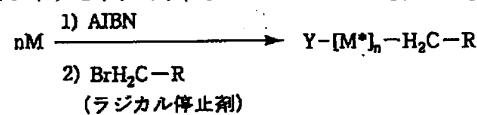
(注) AIBN : 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル
Y : AIBN残基

【0073】-X₁-A₁基を有する連鎖移動剤の具体例としては、例えば、メルカプトエタノール、1-メルカプト-2-プロパノール、3-メルカプト-1-プロパノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-1、2-プロパンジオール、2-メトキシエチルメルカプタン、メルカプト酢酸メチル、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトアセトアミド、N-メチル*

*メルカプトアセトアミド、N-メタンスルフォニルメルカプトアセトアミド。

【0074】(c) ラジカル共重合において、-X₁-A₁基を有するラジカル停止剤を適宜の重合段階で添加する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【0075】
【化34】



(注) AIBN : 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル
Y : AIBN残基

【0076】-X₁-A₁基を有するラジカル停止剤の具体例としては、例えば、2-ブロモエタノール、3-ブロモプロパノール、ブロモエチルメチルエーテル、ブロモエチルエチルエーテル、ブロモメチルアセテート、2-ブロモエチルアセテート、エチルプロモアセテート。
【0077】前記(a)~(c)の方法のいずれであっても、本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の性能に優劣はない。また本発明においては、樹脂に-X₁-A₁基を導入する方法は、該基が分子鎖末端に存在する限りでは特に限定されるものではなく、前記

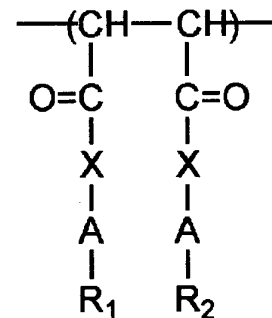
(a)~(c)以外の方法を採用することもできる。

【0078】以下、(B)の樹脂における、末端の式(1)以外の、酸の作用により分解し、アルカリ現象液中での溶解性が増加する樹脂の重合体鎖(酸分解性樹脂ともいう)について説明する。

【0079】上記一般式(Ib)で表される繰り返し単位と上記一般式(II)で表される繰り返し単位とを有し、かつ酸の作用により分解する基を有する樹脂である。必要により、下記一般式(Ia)を含有してもよい。

【0080】

【化35】



(Ia)

【0081】上記一般式(Ia)において、R₁、R₂は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、-COOH、-COOR₃、-CO-NH-R₄、-CO-NH-SO₂-R₄、置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は上記-Y基を表す。ここで、R₃は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記-Y基を表す。R₄は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。Xは、酸素原子、硫黄原子、-NH-、-NH-SO₂-又は-NH-SO₂-NH-を表す。Aは、単結合又は2価の連結基を表す。

【0082】式(Ib)において、Z₁は、-O-又は-N(R₅)-を表す。ここでR₅は、水素原子、水酸基又は-OSO₂-R₄を表す。R₄は、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基又は樟腦残基を表す。

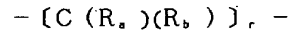
【0083】上記R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、~R₁₀におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキ

ル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基である。上記 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 における環状炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエボキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。上記 R_1 、 R_2 におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。上記 R_3 におけるハロアルキル基としてはトリフルオロメチル基、ナノフルオロブチル基、ペンタデカフルオロオクチル基、トリクロロメチル基等を挙げることができる。上記 R_4 におけるシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。

【0084】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げる

ことができる。

【0085】上記一般式(Ia)及び(Ib)におけるAの2価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりの群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。上記Aにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。



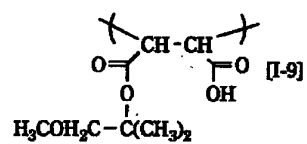
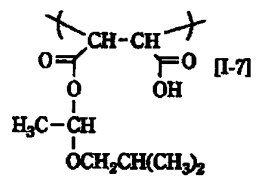
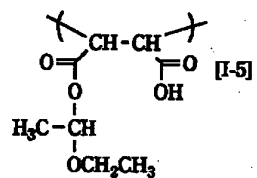
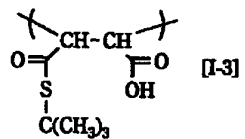
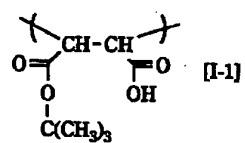
式中、 R_1 、 R_2 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なってもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。 r は1~10の整数を表す。

【0086】上記一般式(Ia)で表される繰り返し単位の具体例として次の[I-1]~[I-65]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

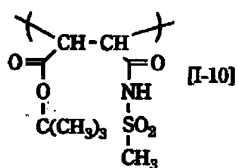
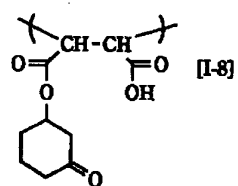
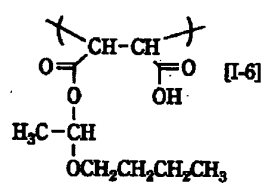
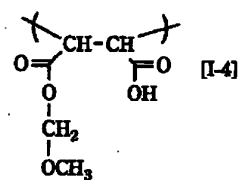
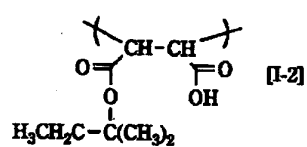
【0087】

【化36】

35



36

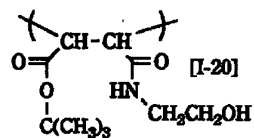
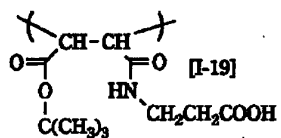
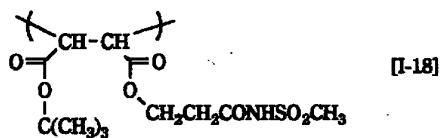
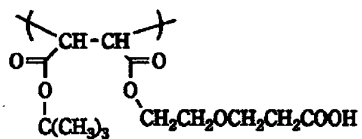
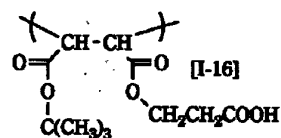
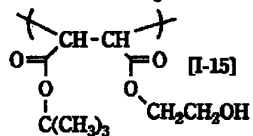
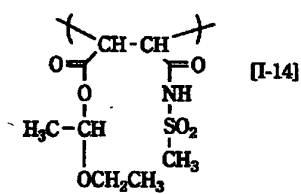
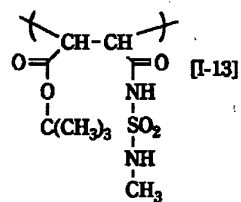
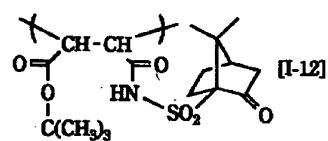
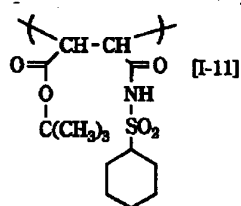


[0088]

30 [化37]

37

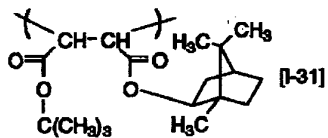
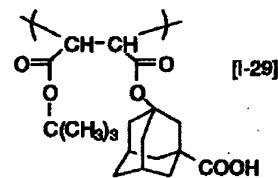
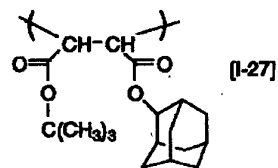
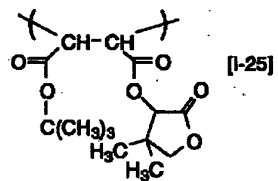
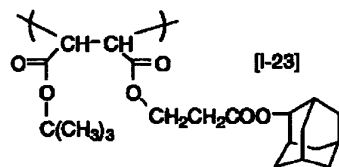
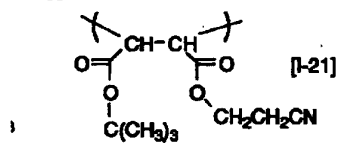
38



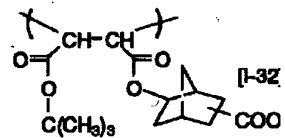
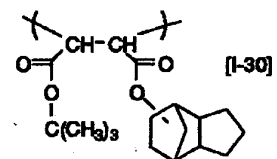
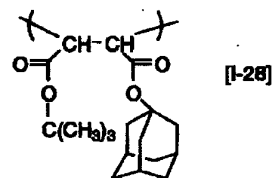
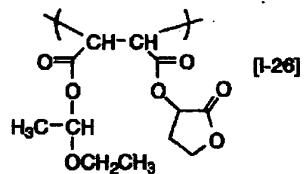
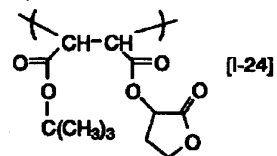
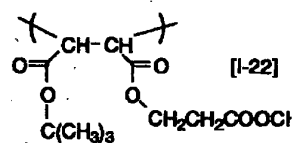
[0089]

[化38]

39



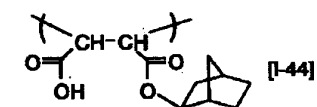
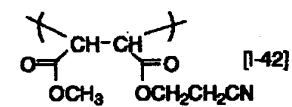
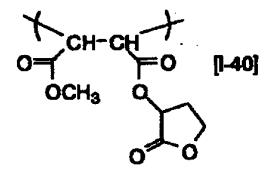
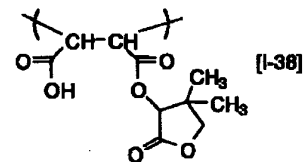
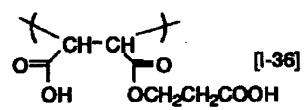
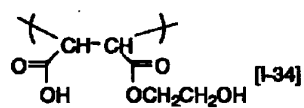
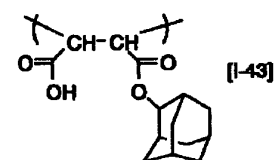
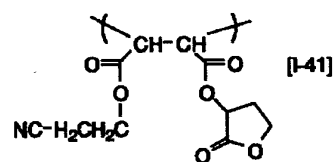
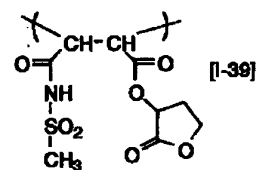
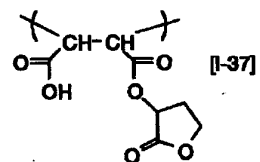
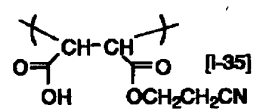
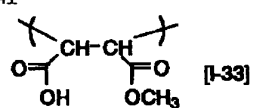
40



[0090]

[化39]

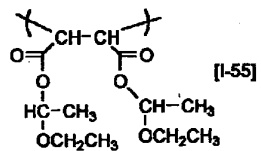
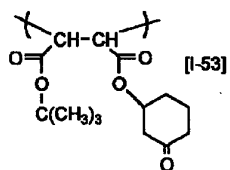
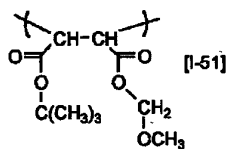
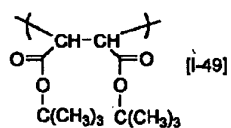
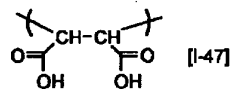
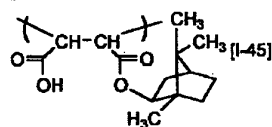
41



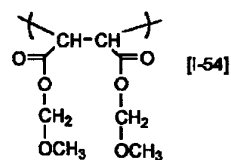
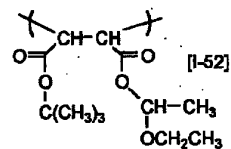
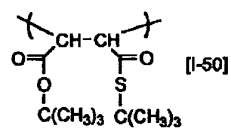
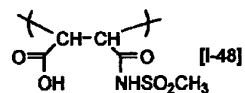
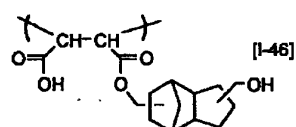
【0091】

30 【化40】

43



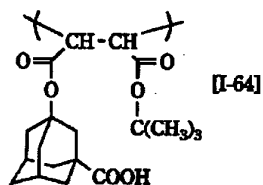
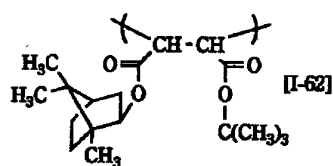
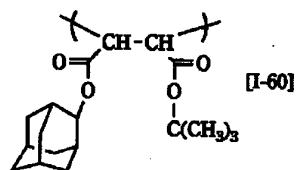
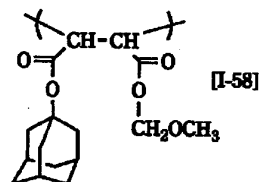
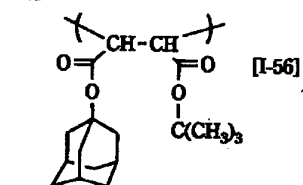
44



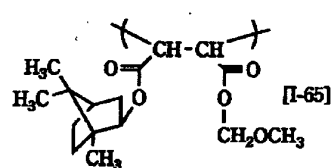
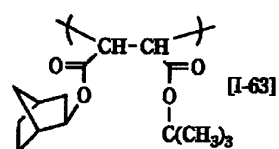
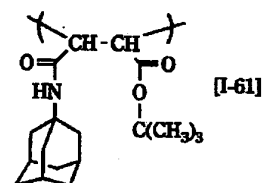
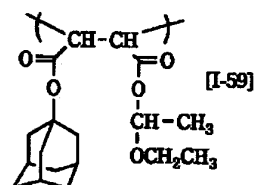
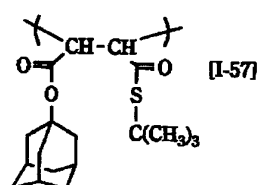
【0092】

【化41】

45



46



【0093】上記一般式(Ib)で表される繰り返し単位
の具体例として次の[I'-1]～[I'-7]が挙げ
られるが、本発明はこれらの具体例に限定されるもの
ではない。

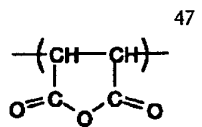
【0094】

【化42】

(25)

特開2001-117231

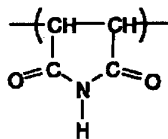
48



[I'-1]

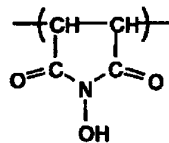
[0095]

[化43]

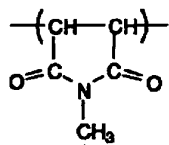


[I'-2]

10

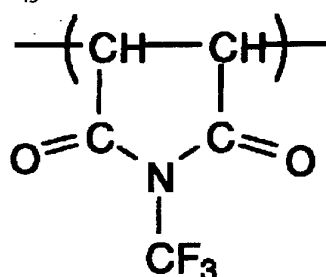


[I'-3]

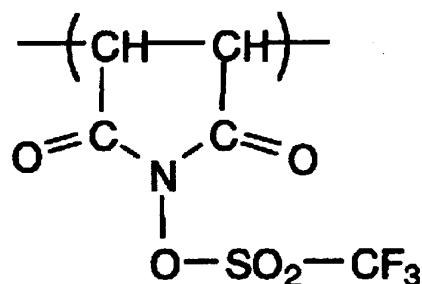


[I'-4]

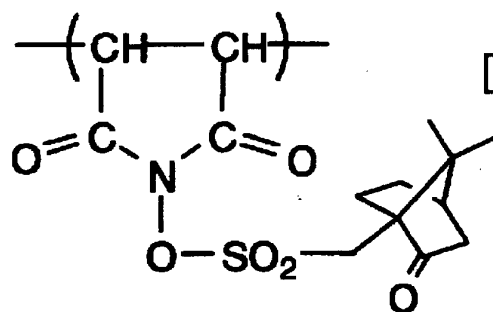
20



[I'-5]



[I'-6]



[I'-7]

【0096】上記一般式(II)において、 R_{11} 、 R_{12} は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 Z は、結合した2つの炭素原子(C-C)を含み、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【0097】上記 R_{11} 、 R_{12} におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。上記 R_{11} 、 R_{12} におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1~6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基である。

【0098】上記 R_{11} 、 R_{12} のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ

ル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~4個のものを挙げることができる。アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができる。アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0099】上記 Z の脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を樹脂に形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式炭化水素の骨格としては、下記構造で示すもの等が挙げられる。

【0100】

【化44】

(27)

特開 2 0 0 1 - 1 1 7 2 3 1

51

52



(1)



(2)



(3)



(4)



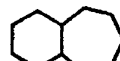
(5)



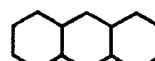
(6)



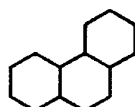
(7)



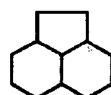
(8)



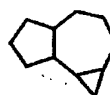
(9)



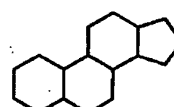
(10)



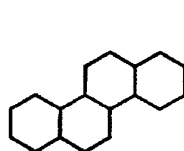
(11)



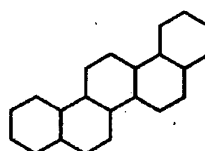
(12)



(13)



(14)



(15)



(16)



(17)



(18)



(19)



(20)



(21)



(22)



(23)



(24)



(25)



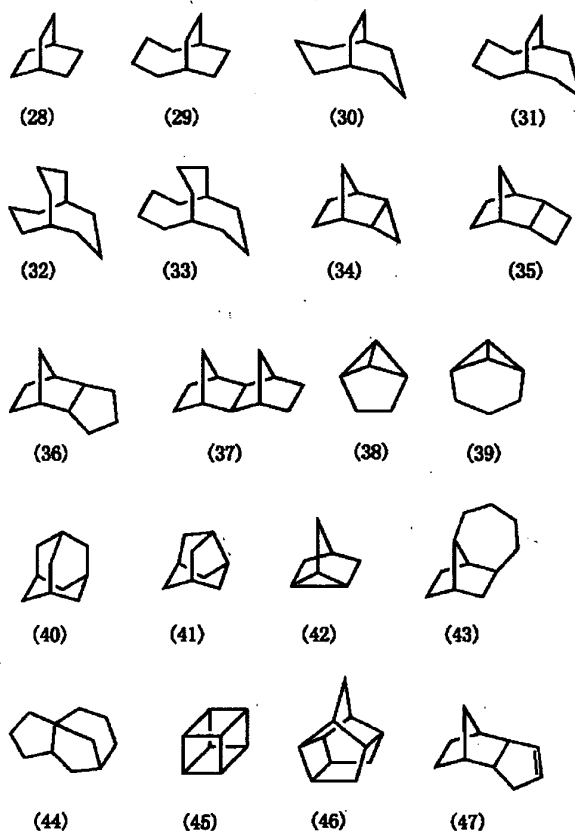
(26)



(27)

{ 0 1 0 1 }

{ 化 4 5 }



【0102】好ましい有橋式の脂環式炭化水素の骨格としては、上記構造のうち、(5)、(6)、(7)、(9)、(10)、(13)、(14)、(15)、(23)、(28)、(36)、(37)、(42)、(47)が挙げられる。

【0103】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)中の R_{11} 、 R_{12} を挙げることができる。上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式(II-A)あるいは(II-B)で表される繰り返し単位が更に好ましい。上記一般式(II-A)あるいは(II-B)において、 R_{11} 、 R_{12} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、(R は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記一般式(I)における同様の-Y基を表す)、酸の作用により分解する基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_1$ 、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。 n は0又は1を表す。 X は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}\text{SO}_2$ 、又は $-\text{NH}\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}-$ を表す。 R_1 は、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}$ 、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{SO}_2-\text{R}$ 、(R 、 R_1 は前記と同義である)又は上記一般式(I

a)の-Y基を表す。 A は、単結合または2価の連結基を表す。

【0104】本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、上記 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_1$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}-\text{A}-\text{R}_2$ に含まれてもよいし、一般式(II)のZの置換基として含まれてもよい。酸分解性基の構造としては、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}_1-\text{R}$ で表される。式中、 R としては、 t -ブチル基、 t -アミル基等の3級アルキル基、イソプロピル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-シクロヘキシロキシエチル基等の1-アルコキシエチル基、1-メトキシメチル基、1-エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、3-オキソアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリルエステル基、3-オキソシクロヘキシルエステル基、2-メチル-2-アダマンチル基、メバロニックラクトン残基、2-(γ -ブチロラクトニルオキシカルボニル)-2-プロピル基等を挙げることができる。 X_1 は、上記 X と同義である。

【0105】上記 R_{11} 、 R_{12} におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

【0106】上記 R_{11} 、 R_{12} におけるアルキル基としては、炭素数1~10個の直鎖状あるいは分岐状アルキル

基が好ましく、より好ましくは炭素数1～6個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基である。

【0107】上記 $R_{13} \sim R_{16}$ における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロデカニル基等を挙げることができる。上記 $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも2つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数5～12の環が挙げられる。

【0108】上記 R_{17} におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものを挙げることができる。

【0109】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～4個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることが

でき、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【0110】上記Aの2価の連結基としては、上記一般式(Ia)におけるAの2価の連結基と同様に、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせが挙げられる。上記Aにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、上記一般式(Ia)におけるAの2価の連結基のものと同様のものが挙げられる。

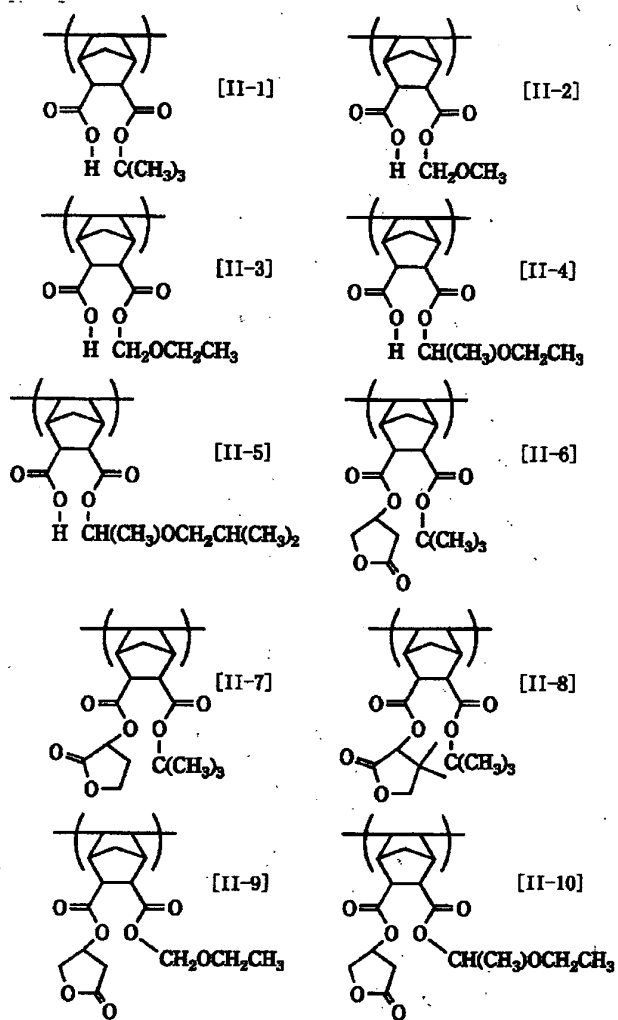
【0111】本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、一般式(Ia)で表される繰り返し単位、一般式(Ib)で表される繰り返し単位、一般式(II)で表される繰り返し単位、及び後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくとも1種の繰り返し単位に含有することができる。

【0112】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)における $R_{13} \sim R_{16}$ の各種置換基は、上記一般式(II)における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Zの置換基ともなるものである。

【0113】上記一般式(II-A)あるいは一般式(II-B)で表される繰り返し単位の実例として次の[II-1]～[II-166]が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

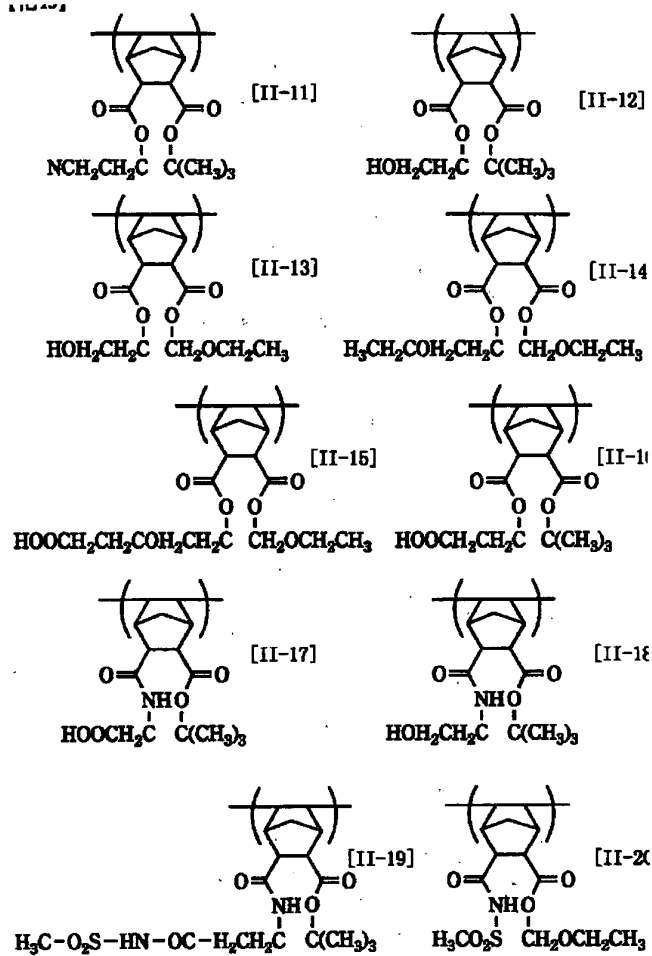
【0114】

【化46】



【0115】

【化47】

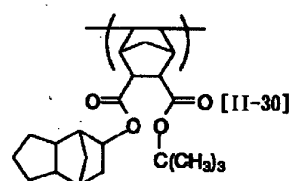
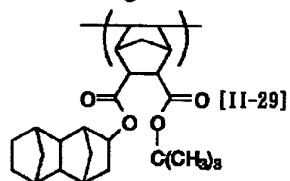
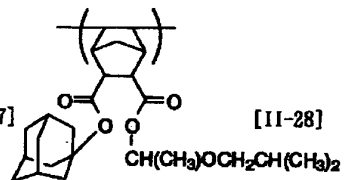
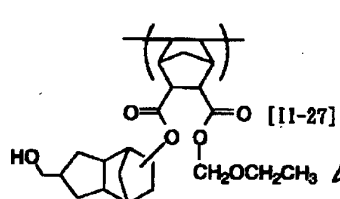
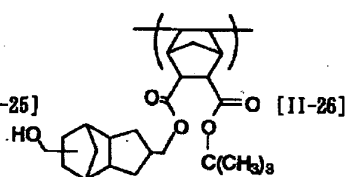
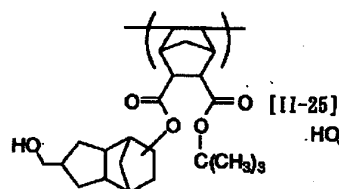
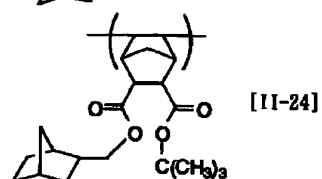
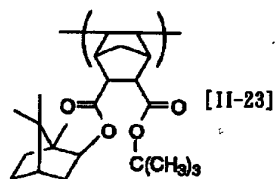
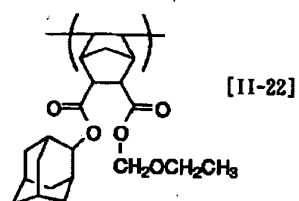
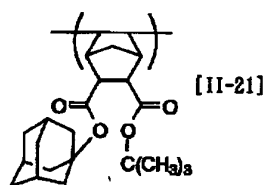


[0116]

[化48]

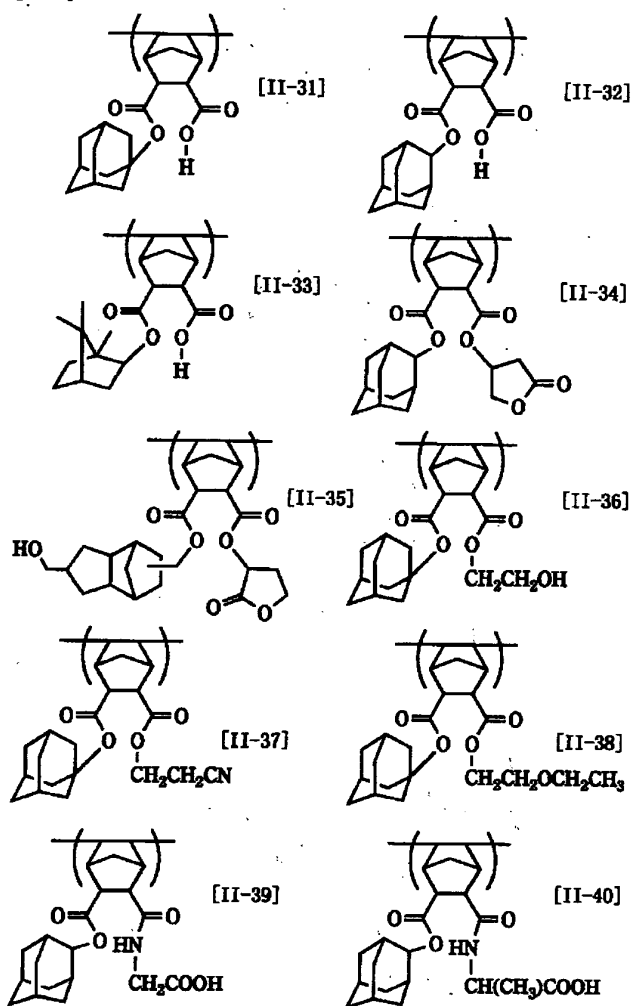
61

62



【0117】

【化49】

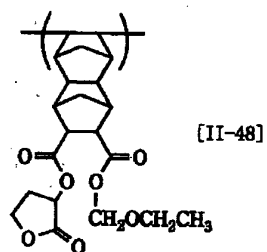
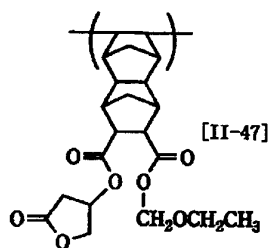
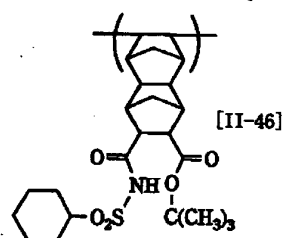
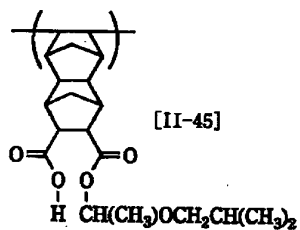
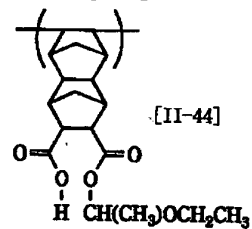
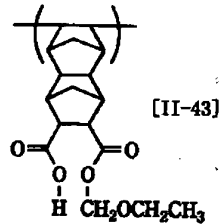
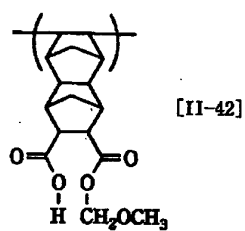
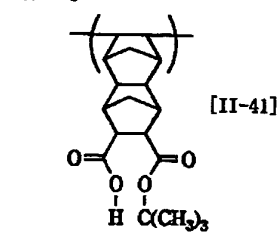


[0118]

[化50]

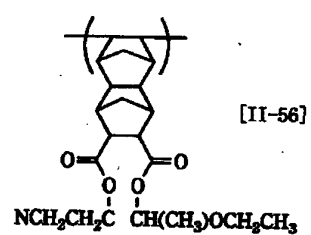
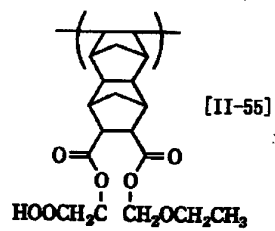
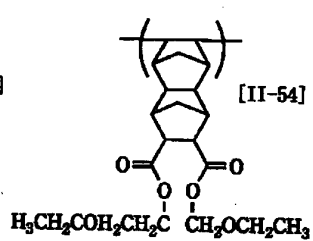
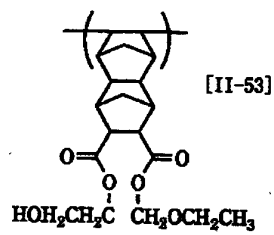
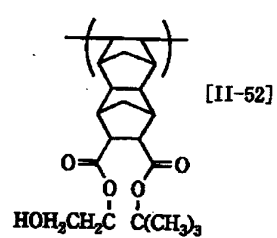
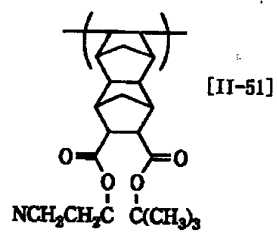
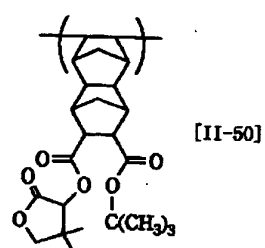
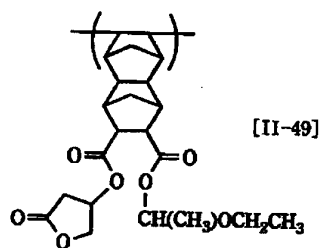
65

66



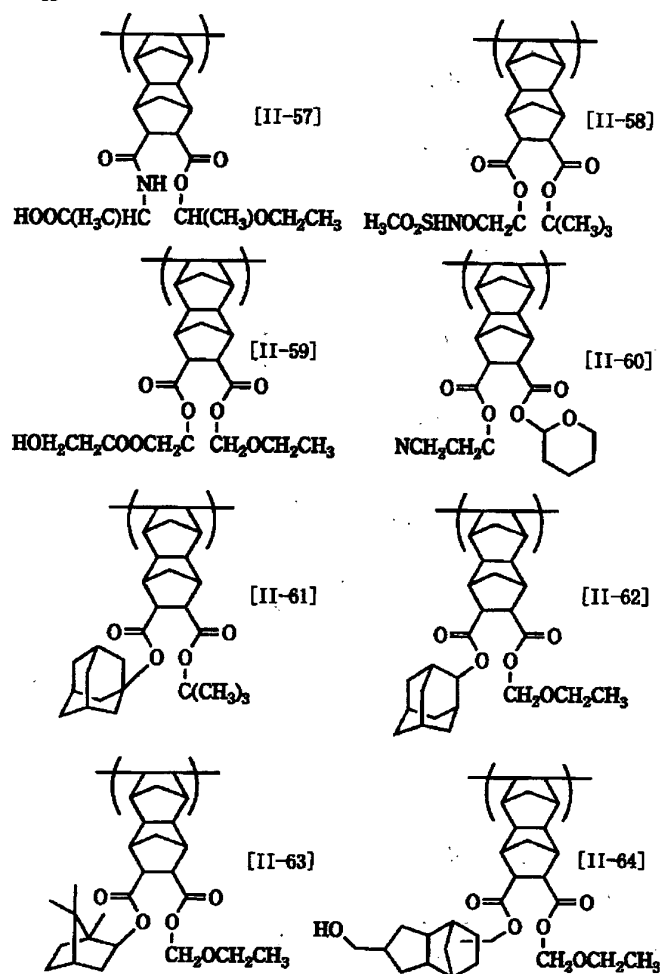
【0119】

【化51】



【0120】

【化52】

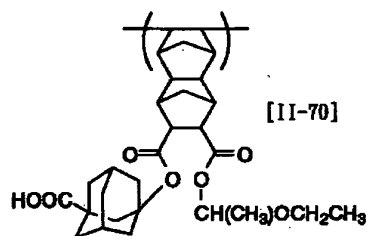
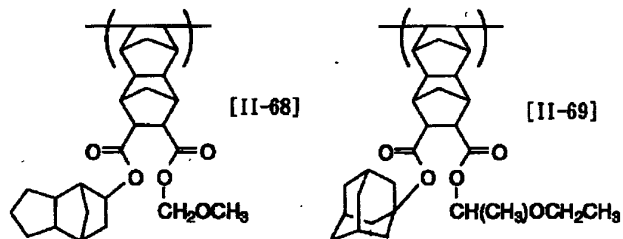
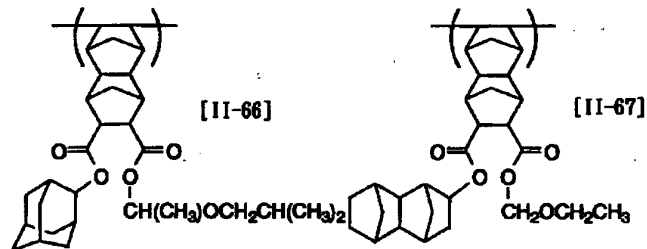
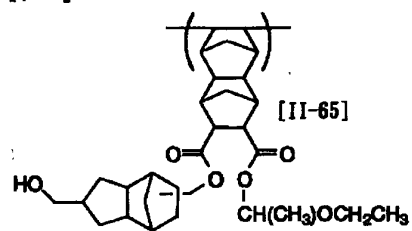


【0121】

【化53】

71

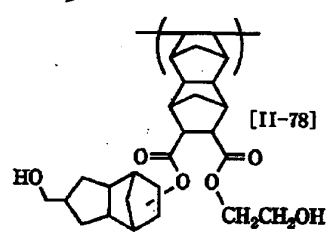
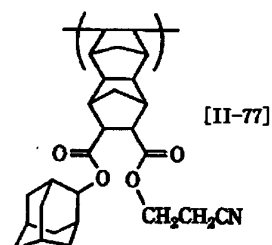
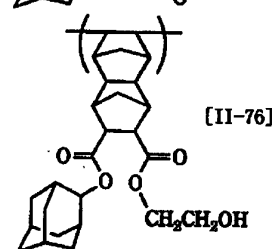
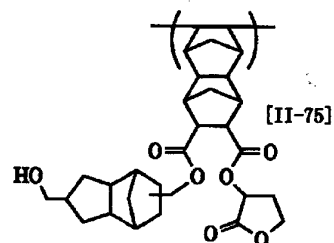
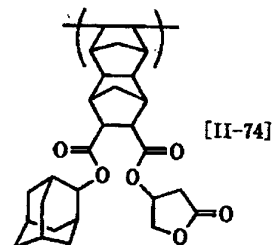
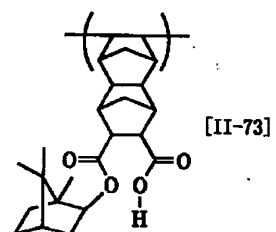
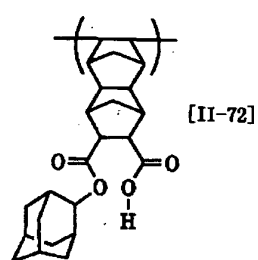
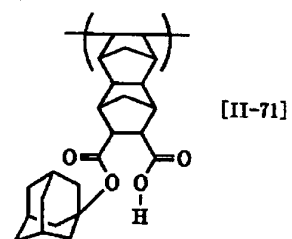
72



【0122】

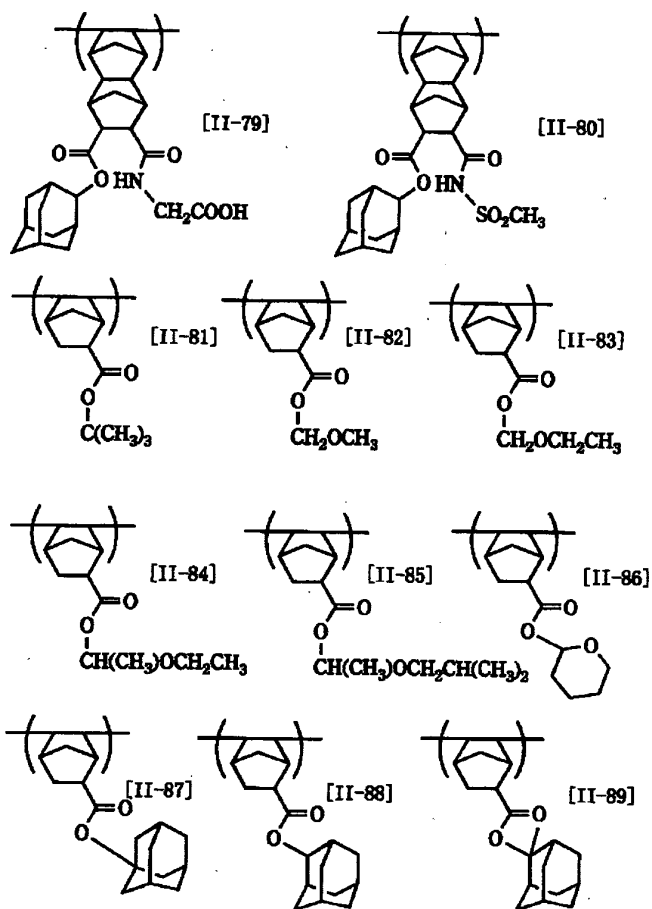
【化54】

73



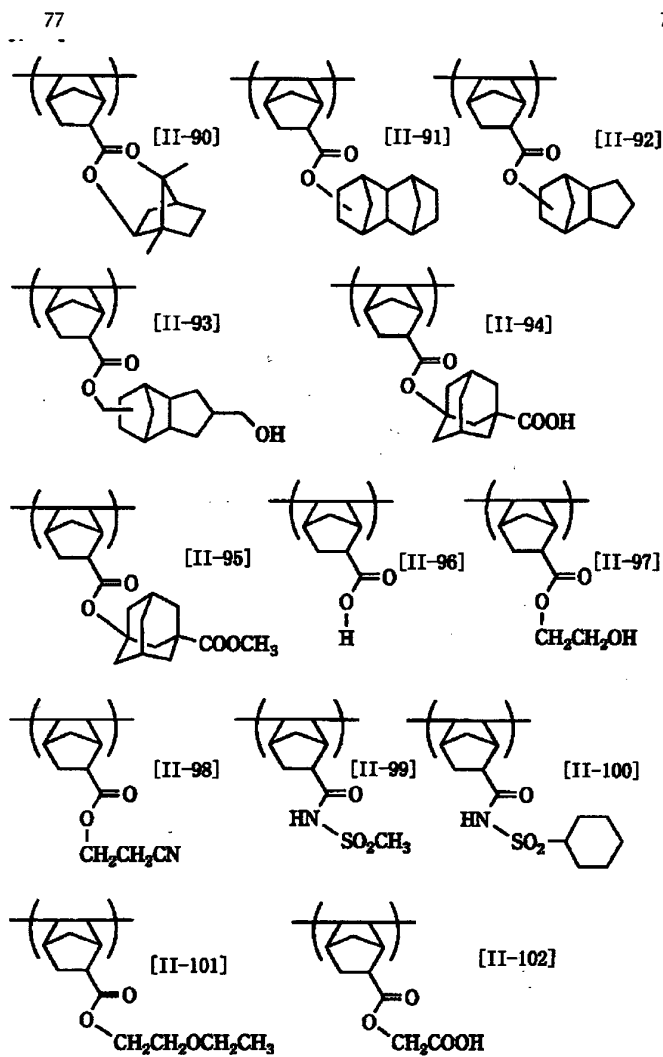
[0123]

[化55]



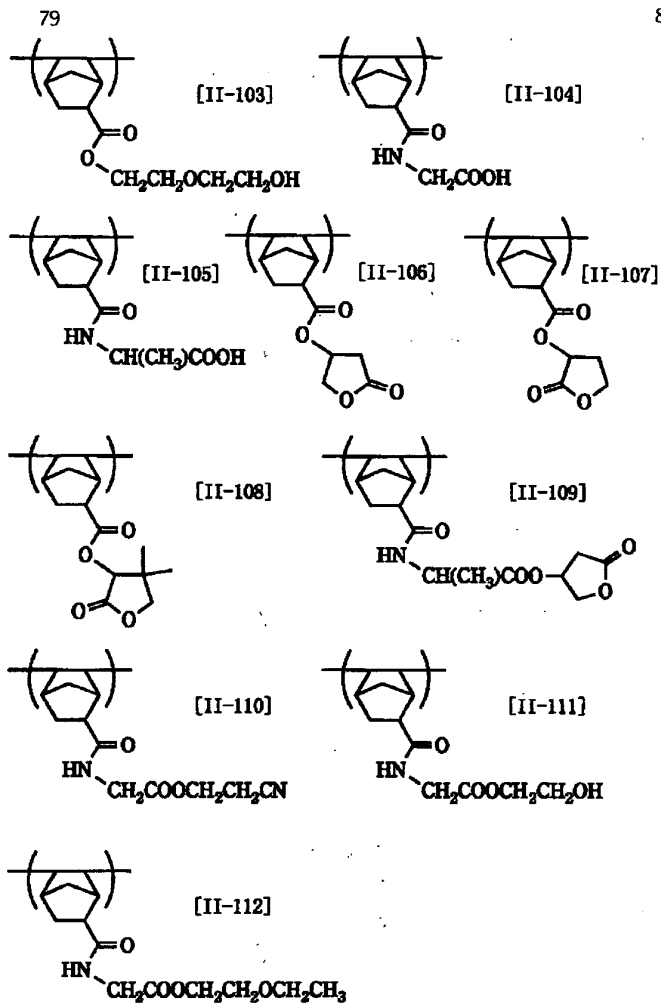
【0124】

【化56】



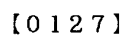
【0125】

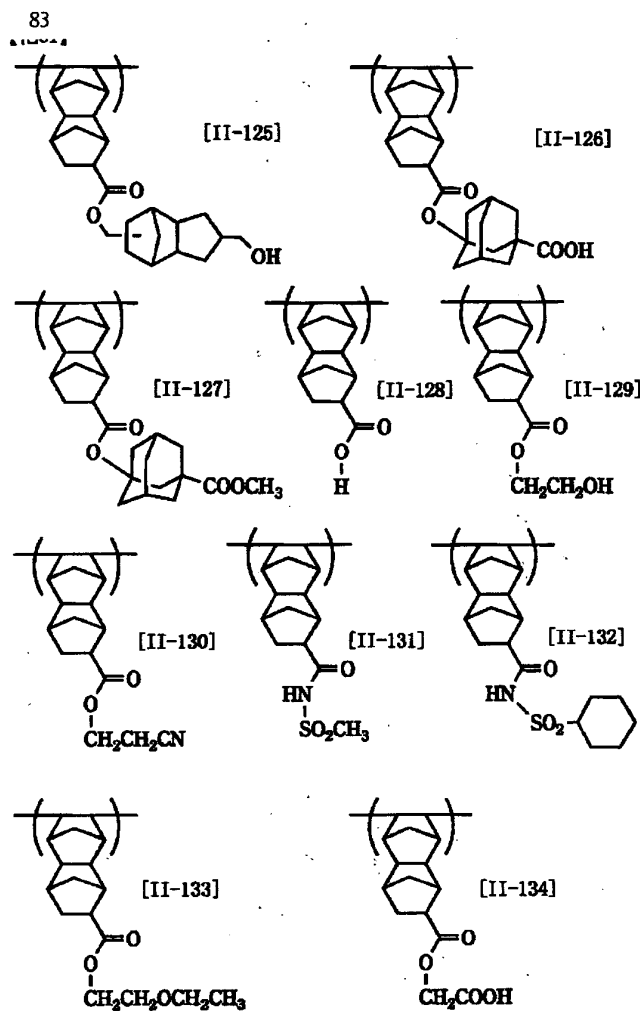
【化57】



【0126】

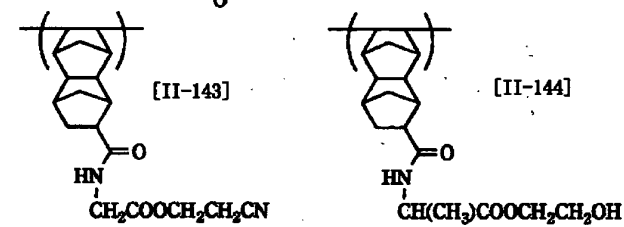
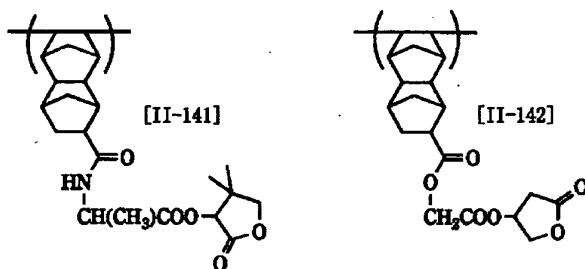
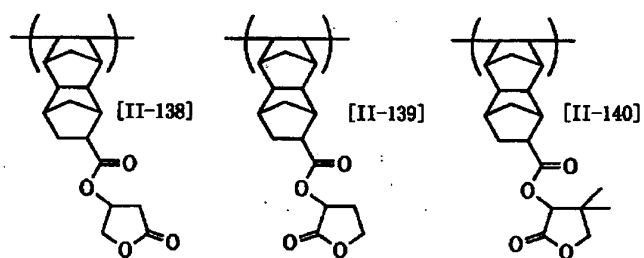
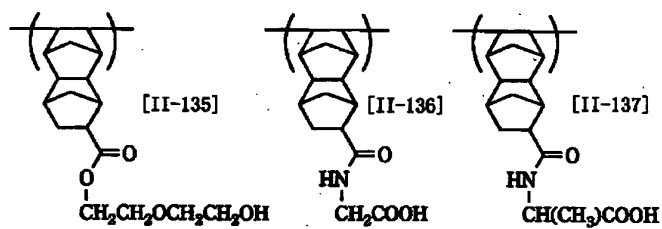
【化58】





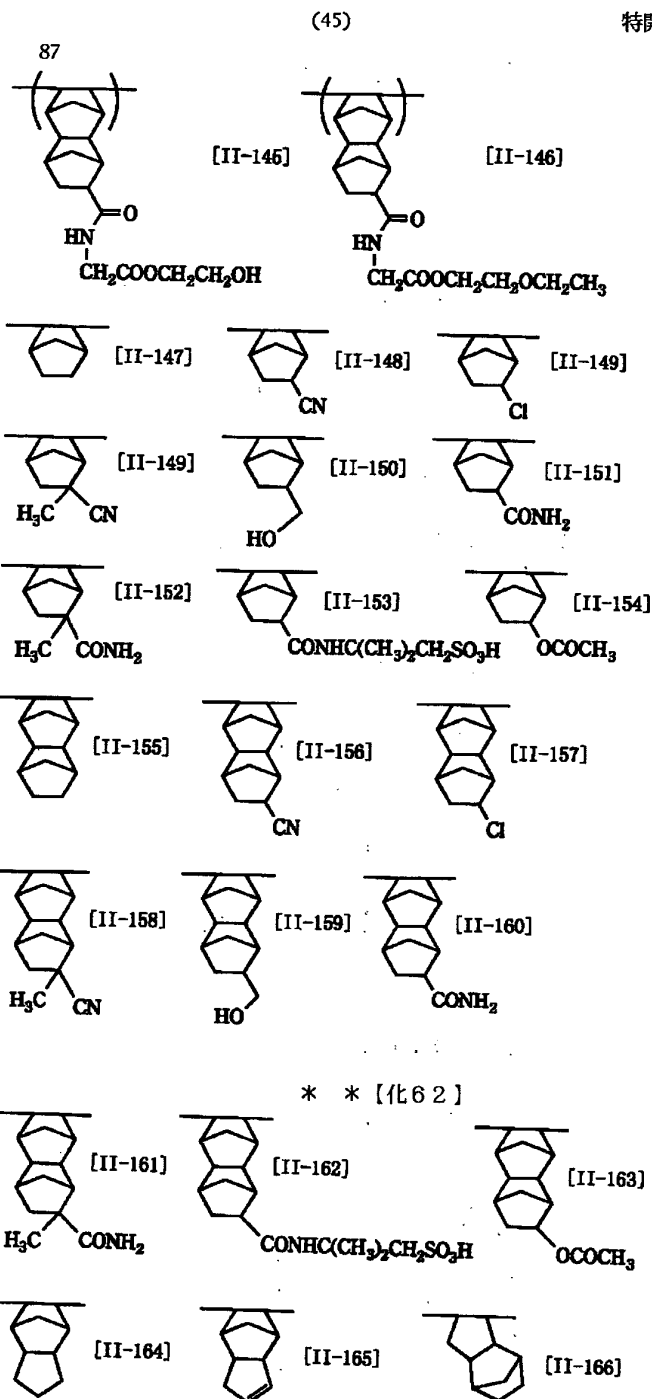
【0128】

【化60】



【0129】

【化61】



【0130】

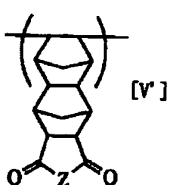
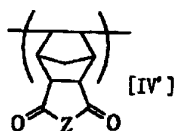
【0131】本発明に係る樹脂は、一般式（I a）及び一般式（I b）で表される繰り返し単位の少なくともいずれかの単位、並びに一般式（II）（一般式（II-A）、一般式（II-B）を含む）で表される繰り返し単位を、それぞれ1種あるいは複数種を含む以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で、様々な単量体の繰り返し単位を含む共重合体とすることがで

きる。好ましい共重合成分としては、下記一般式（IV）、（V）で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【0132】

【化63】

89



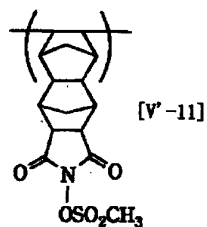
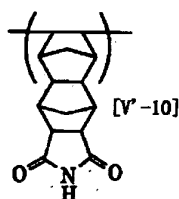
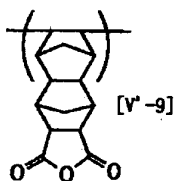
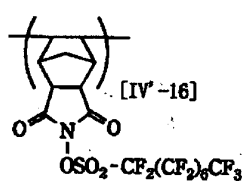
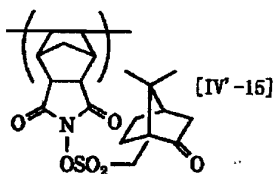
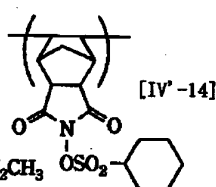
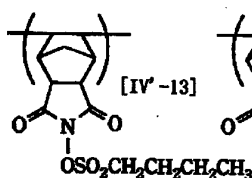
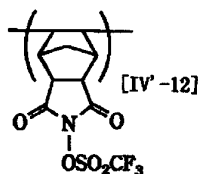
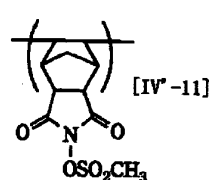
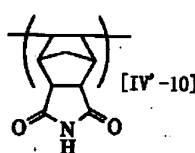
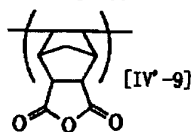
【0133】ここで式中、Zは酸素原子、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}(-\text{R}_{30})-$ 、 $-\text{N}(-\text{OSO}_2\text{R}_{30})-$ を表し、R *

90

* R_{30} も前記と同様の(置換)アルキル基、(置換)環状炭化水素基を意味を有する。上記一般式(IV')、(V')で表される繰り返し単位の実例として次の[IV'-9]~[IV'-16]、[V'-9]~[V'-16]が挙げられるが、これらの具体例に限定されるものではない。

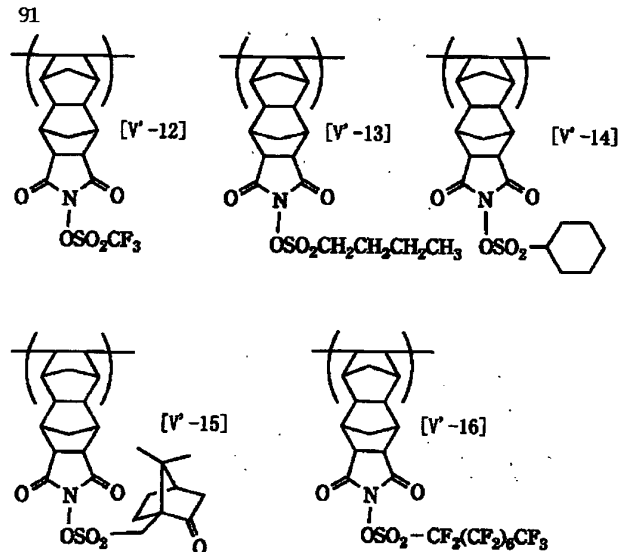
【0134】

【化64】



【0135】

【化65】



【0136】本発明に係る樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体が該樹脂を構成する繰り返し単位を与えるものとして共重合されていてもよいが、下記単量体に限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に

(1) 塗布溶剤に対する溶解性、(2) 製膜性(ガラス転移点)、(3) アルカリ現像性、(4) 膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5) 未露光部の基板への密着性、(6) ドライエッチング耐性、の微調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0137】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-*tert*-オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2,2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど)；

【0138】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい。)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソ

プロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)；

【0139】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、*N*-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、*N*、*N*-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルアクリルアミド、*N*-2-アセトアミドエチル-*N*-アセチルアクリルアミドなど；

【0140】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、*N*-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、*tert*-ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、*N*、*N*-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、*N*-ヒドロキシエチル-*N*-メチルメタクリルアミドなど；

【0141】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステア

20

30

40

50

リン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0142】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルプロピルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）；

【0143】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクトエート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

【0144】イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0145】本発明に係る樹脂において、一般式（I b）で表される繰返し単位、並びに一般式（II）（一般式（II-A）、一般式（II-B）も含む）で表される繰返し単位の含有量は、所望のレジストのドライエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明に係る樹脂における一般式（I b）で表される繰返し単位、並びに一般式（II）で表される繰返し単位の含有量は、各々、樹脂の全単量体繰返し単位中25モル%以上が適当であり、好ましくは30モル%以上、更に好ましくは35モル%以上である。本発明に係る樹脂における一般式（I a）で表される繰返し単位の含有量は、樹脂の全単量体繰返し単位中40モル%以下が適当であり、好ましくは35モル%以下、更に好ましくは30モル%以下である。及び／又は

【0146】また、本発明に係る樹脂において、上記の好ましい共重合単量体から導かれる繰返し単位（一般式（IV'）あるいは一般式（V'））の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式（I b）で表される繰返し単位並びに一般式（II）で表される繰返し単位を合

計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式（I b）で表される繰返し単位並びに一般式（II）で表される繰返し単位を合計した総モル数に対して99モル%以下が好ましく、より好ましくは90モル%以下、さらに好ましくは80モル%以下である。この更なる共重合成分の単量体に基づく繰返し単位の量が99モル%を越えると本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

【0147】また、本発明に係る樹脂においては、酸の作用により分解する基は、一般式（I a）及び／又は一般式（I b）で表される繰返し単位、一般式（II）で表される繰返し単位、更には共重合成分の単量体に基づく繰返し単位のいずれに含有されていても差し支えないが、酸の作用により分解する基を含有する繰返し単位の含有量は、樹脂の全繰返し単位中8~60モル%が適当であり、好ましくは10~55モル%、更に好ましくは12~50モル%である。

【0148】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため余り好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が極めて高くなるため製膜性が劣化するなど余り好ましくない結果を生じる。

【0149】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソ組成物において、本発明に係る樹脂の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0150】上記（A）光酸発生剤や（B）樹脂等の固形分を、上記溶剤に固形分濃度として、3~25%溶解することが好ましく、より好ましくは5~22%、更に好ましくは7~20%である。

【0151】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソ組成物は、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤である。本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトリソ組成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、感度、解像力、基板密着性、耐ドライエッチング性が優れ、更に現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られる。これらの界面活性剤とし

て、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0152】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0153】上記他の界面活性剤としては、具体的に、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリスステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノバルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常、2重量部以下、好ましくは1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0154】本発明で用いることのできる好ましい有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。

【0155】

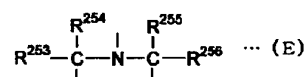
【化66】



【0156】ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0157】

【化67】



【0158】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0159】好ましい具体的化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジ

ン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ビペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に記載のヒンダードアミン類(例えば該公報[0005]に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0160】特に好ましい具体例は、1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1, 4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、4, 4-ジメチルイミダゾリン、ピロール類、ピラゾール類、イミダゾール類、ピリダジン類、ピリミジン類、CHMETU等の3級モルホリン類、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート等のヒンダードアミン類等を挙げることができる。これらを用いることにより、疎密依存性が優れるようになる。

【0161】中でも、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデカ-7-エン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲートが好ましい。

【0162】これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。含窒素塩基性化合物の使用量は、感光性樹脂組成物の全組成物の固形分に対し、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記含窒素塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾向がある。

【0163】本発明のポジ型フォトリソ組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、

可塑剤、増感剤及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0164】本発明のポジ型レジスト組成物は、上記各成分を溶解する溶剤に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶剤としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶剤を単独あるいは混合して使用する。

【0165】上記の中でも、好ましい溶剤としては2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0166】本発明のこのようなポジ型レジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.2~1.2μmが好ましい。本発明においては、必要により、市販の無機あるいは有機反射防止膜を使用することができる。

【0167】反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、α-シリコン等の無機膜型と、吸光剤とポリマー材料からなる有機膜型が用いることができる。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とする。有機反射防止膜としては、例えば特公平7-69611記載のジフェニルアミン誘導体とホルムアルデヒド変性メラミン樹脂との縮合体、アルカリ可溶性樹脂、吸光剤からなるものや、米国特許5294680記載の無水マレイン酸共重合体とジアミン型吸光剤の反応物、特開平6-118631記載の樹脂バインダーとメチロールメラミン系熱架橋剤を含有するもの、特開平6-118656記載のカルボン酸基とエポキシ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、特開平8-87115記載のメチロールメラミンとベンゾフェノン系吸光剤からなるもの、特開平8-179509記載のポリビニルアルコール樹脂に低分子吸光剤を添加したものが挙げられる。また、有機反射防止膜として、

10

20

30

40

50

ブリューワーサイエンス社製のDUV30シリーズや、DUV-40シリーズ、シプレー社製のAC-2、AC-3等を使用することもできる。

【0168】上記レジスト液を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上に（必要により上記反射防止膜を設けられた基板上に）、スピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは150nm～250nmの波長の光である。具体的には、KrFエキシマレーザー（248nm）、ArFエキシマレーザー（193nm）、F₂エキシマレーザー（157nm）、X線、電子ビーム等が挙げられる。

【0169】現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【0170】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0171】合成例1（樹脂（1-1）～（12-2）の合成例）

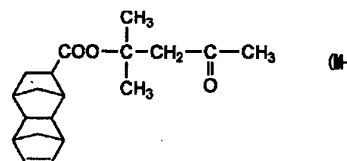
（1）樹脂（1-1）の合成

3-オキソ-1,1-ジメチルブタノールのアクリル酸エステルとシクロペンタジエンとの反応により得られるテトラシクロドデセン誘導体（M-1）と無水マレイン酸の等モルの混合物をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下80℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を3mol%加え反応を開始させた。12時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、ヘキサン／イソプロピルアルコール＝1／1の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂（1）を得た。得られた樹脂（1-1）のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で9300（重量平均）であった。また、NMRスペクトルより樹脂（1-1）のテトラシクロドデセン繰り返し単位と無水マレイン酸繰返し単位の比率は1／1であることを確認した。

し単位の比率は1／1であることを確認した。

【0172】

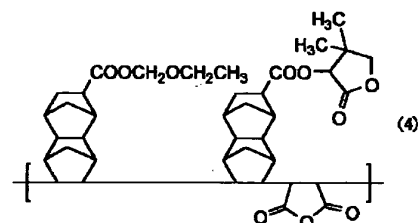
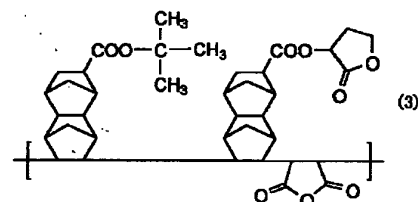
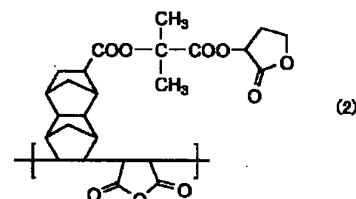
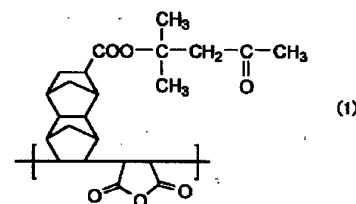
【化68】



【0173】得られた樹脂（1）のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で9300（重量平均）であった。また、NMRスペクトルより樹脂（1）のテトラシクロドデセン繰返し単位と無水マレイン酸繰返し単位の比率は1／1であることを確認した。上記と同様の方法で樹脂（1-2）～（12-2）を合成した。合成した樹脂（1）～（12）の構造を下記する。

【0174】

【化69】



【0175】

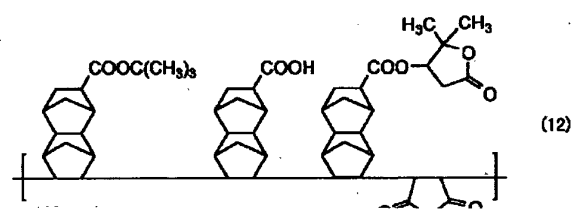
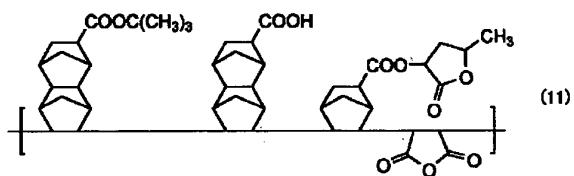
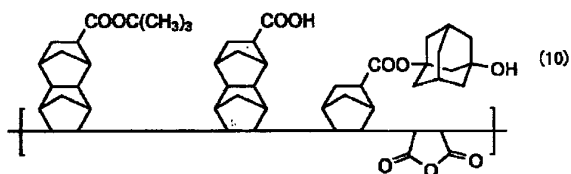
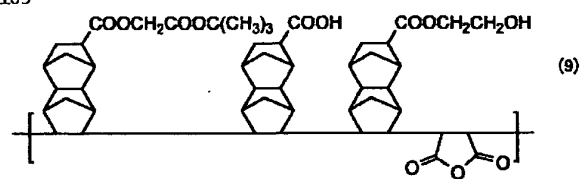
【化70】

(53)

特開2001-117231

103

104

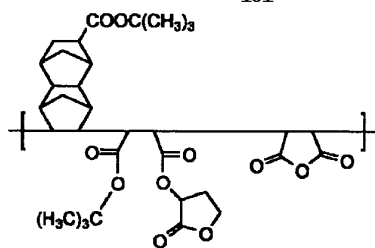


(52)

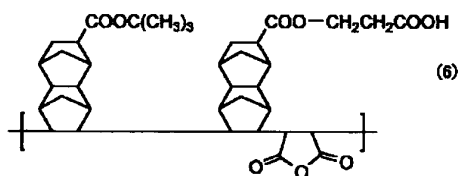
特開2001-117231

101

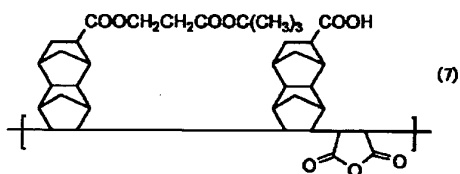
102



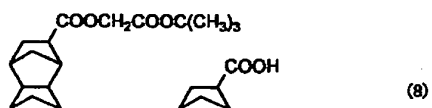
[0176]
[化71]



10



20



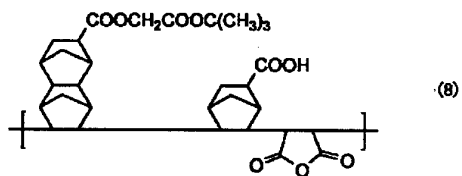
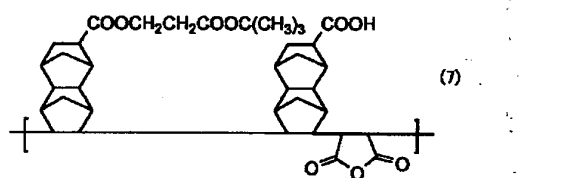
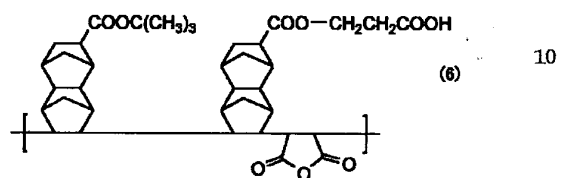
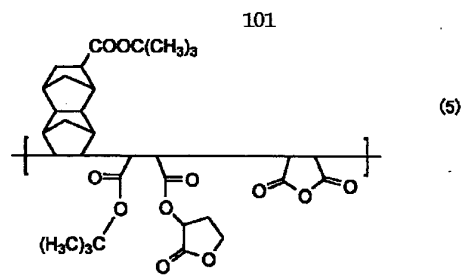
(52)

特開2001-117231

102

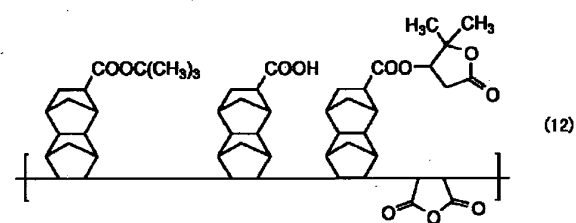
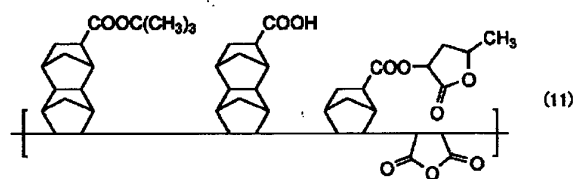
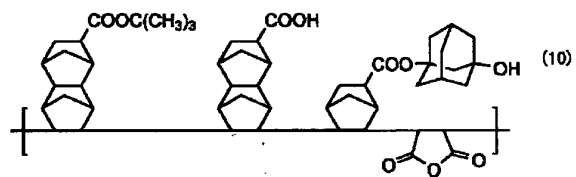
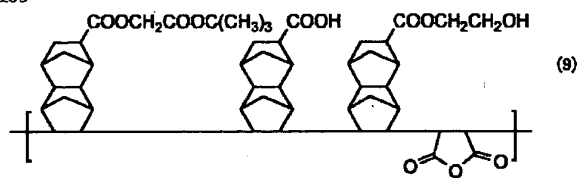
[0176]

[化71]



103

104



【0177】また、上記樹脂(1-2)から(12-2)の各繰り返し単位のリモル比率と重量平均分子量を表1に示す。

【0178】
【表1】

樹脂	開始剤種	連鎖移動剤種	末端基	脂環オレフィン			無水マレイン酸 マレイン酸エステル		Mw
				1	2	3	1	2	
1-2	V-60	メルカプト酢酸	COOH	50			50		8,300
2-1	V-601	なし	COOCH ₃	50			50		9,500
2-2	V-501	なし	COOH	50			50		9,200
3-1	V-65	メルカプトプロピオン酸	COOH	37	13		50		7,800
3-2	V-60	メルカプトエタノール	OH	39	11		50		7,100
4-1	V-60	チオグリセロール	OH	34	16		50		6,900
4-2	V-601	なし	COOCH ₃	37	13		50		8,800
5-1	V-60	メルカプト酢酸	COOH	50			28	22	6,700
5-2	V-60	メルカプトエタノール	OH	50			29	21	7,200
6-1	V-65	メルカプト酢酸	COOH	43	7		50		6,500
6-2	V-601	なし	COOCH ₃	44	6		50		8,500
7-1	V-65	メルカプト酢酸	COOH	44	6		50		8,900
7-2	V-601	なし	COOCH ₃	44	6		50		8,900
7-3	V-60	チオグリセロール	OH	42	8		50		6,200
8-1	V-65	メルカプトプロピオン酸	COOH	45	5		50		5,700
8-2	V-601	なし	COOCH ₃	44	6		50		8,100
8-3	V-60	メルカプトエタノール	OH	43	7		50		6,100
9-1	V-601	なし	COOCH ₃	38	3	9	50		9,300
9-2	V-60	メルカプトエタノール	OH	34	3	13	50		7,400
10-1	V-65	メルカプトプロピオン酸	COOH	31	5	14	50		7,800
10-2	V-601	なし	COOCH ₃	31	6	13	50		8,800
10-3	V-60	メルカプトエタノール	OH	33	4	13	50		7,200
11-1	V-65	メルカプト酢酸	COOH	33	7	10	50		6,200
11-2	V-601	なし	COOCH ₃	32	6	12	50		8,400
12-1	V-501	なし	COOH	30	6	14	50		8,500
12-2	V-60	メルカプトエタノール	OH	31	7	12	50		7,800

V-601: ジメチル2, 2'-アソビス(2-メチルプロピオネート)

V-501: 4, 4'-アソビス(4-シアノハレックアシッド)

V-60: 2, 2'-アソビス(2-メチルプロピオニトリル)

V-65: 2, 2'-アソビス(2,4-ジメチルパレオニトリル)

【0179】合成例2 比較用樹脂R1の合成

3-オキソ-1, 1-ジメチルブタノールのアクリル酸エステルとシクロペンタジエンとの反応により得られるテトラシクロドデセン誘導体(1-1)と無水マレイン酸の等モルの混合物をセパラブルフラスコに仕込み、窒素気流下80℃で加熱した。反応温度が安定したところで和光純薬社製ラジカル開始剤V-601を3mol%加え反応を開始させた。12時間加熱した後、反応混合物をテトラヒドロフランで2倍に希釈した後、ヘキサン/イソプロピルアルコール=1/1の混合溶液に投入し白色粉体を析出させた。析出した粉体を濾過取り出し、乾燥、目的物である樹脂R1を得た。得られた樹脂R1のGPCによる分子量分析を試みたところ、ポリスチレン換算で9200(重量平均)であった。また、NMRスペクトルより樹脂R1のテトラシクロドデセン繰り返し単位と無水マレイン酸繰り返し単位の比率は1/1であることを確認した。

【0180】実施例1~27及び比較例1

(ポジ型レジスト組成物組成物の調製と評価) 上記合成例で合成した表2に示す樹脂をそれぞれ1.4g、光酸発生剤(PAG4-36)0.2g、有機塩基性化合物(アミン)10mg、必要により界面活性剤(0.15g)を配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、0.1μmのマイクロフィルターで濾過し、実施例1~27のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例1として、各々上記樹脂Rと光酸発生剤を用いる以外は、上記実施例1~27と同様にポジ型レジスト組成物を調製した。

【0181】また、界面活性剤としては、

W-1: メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W-2: メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッ素及びシリコン系)

W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W-4: ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルアミンとして、1は、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノネン (DBN) を表し、2は、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル)セバゲート3は、トリn-ブチルアミンを表す。

【0182】(評価試験) 初めにBrower Science社製DUV-30をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に160nm塗布、乾燥した後、その上に得られたポジ型レジスト液塗布し、140℃で90秒間乾燥、約0.4μmのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにArFエキシマレーザー(波長193nm、NA=0.6のISI社製ArFステッパーで露光した)で露光した。露光後の加熱処理を140℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡*

で観察し、レジストを下記のように評価した。これらの評価結果を表2に示す。

【0183】〔感度〕: 感度は、0.18μmのコンタクトホールサイズを再現する露光量を感度とし、実施例1のレジストの露光量を1.0としたときの相対露光量を相対感度(他のレジスト露光量/実施例1の露光量)として表現した。

〔解像力〕: コンタクトホールの解像力は、0.18μmのコンタクトホールサイズを再現する露光量で解像できる限界のコンタクトホールサイズ(μm)でもって表す。

〔デフォーカスラチチュード〕: デフォーカスラチチュードは、0.15μmのコンタクトホールマスクパターン寸法が±10%の範囲で許容できるフォーカスの幅で表した。

【0184】

【表2】

実施例	樹脂	アミン	界面活性剤	相対感度	解像力(μm)	デフォーカスラチチュード(μm)
1	1-1	1	1	1.0	0.14	0.8
2	1-2	2	2	1.1	0.14	0.8
3	2-1	1	3	1.2	0.15	0.5
4	2-2	2	4	1.4	0.16	0.4
5	3-1	1	1	1.0	0.13	0.7
6	3-2	2	2	1.1	0.13	0.7
7	4-1	1	1	0.8	0.135	0.8
8	4-2	2	2	0.9	0.14	0.8
9	5-1	1	3	1.1	0.14	0.8
10	5-2	2	4	1.3	0.16	0.4
11	6-1	2	1	1.0	0.135	0.8
12	6-2	1	2	1.1	0.135	0.8
13	7-1	2	1	1.0	0.135	0.6
14	7-2	1	2	1.1	0.135	0.8
15	7-3	3	1	1.2	0.14	0.5
16	8-1	1	3	1.0	0.135	0.6
17	8-2	2	2	1.1	0.135	0.8
18	8-3	3	1	1.2	0.14	0.5
19	9-1	2	2	1.1	0.13	0.8
20	9-2	1	3	1.1	0.13	0.8
21	10-1	2	2	1.0	0.13	0.8
22	10-2	1	1	1.1	0.13	0.8
23	10-3	3	3	1.2	0.135	0.7
24	11-1	2	2	1.0	0.13	0.8
25	11-2	1	3	1.1	0.13	0.8
26	12-1	1	1	1.0	0.13	0.8
27	12-2	2	3	1.1	0.13	0.8
比較例1	R1	1	1	2.5	0.175	0.1

【0185】表2に記載の結果から明らかなように、本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、コンタクトホールパターンの感度、解像力、デフォーカ

スラチチュードが良好である。

【0186】

【発明の効果】本発明の遠紫外線露光用ポジ型レジスト

組成物は、遠紫外光、特に波長193nmのArFエキシマレーザ光に好適で、コンタクトホールパターンの感度、解像力、デフォーカスラチチュードが良好である *

＊る。従って、ArFエキシマレーザ露光を始めとする遠紫外線を用いたリソグラフィーに好適に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08

AD03 BE00 BE10 BG00 CB10

CB41 CB42